

TREBALL FI DE MÀSTER

Màster en Enginyeria Química

**ESTUDI DE LA QUALITAT I ÚS D'AIGÜES FREÀTIQUES
URBANES EN EL RIU BESÒS I EL SEU TRACTAMENT DE
MILLORA MITJANÇANT CARBÓ ACTIU I/O ULTRAFILTRACIÓ
(ELIMINACIÓ D'ARSÈNIC I MANGANÈS AMB ADSORCIÓ)**



Memòria i Annexos

Autor:	Marcos Gordo Rodríguez
Director:	Vicenç Martí Gregorio
Co-Director:	Oriol Gibert Agulló
Convocatòria:	Febrer 2019

Resum

En aquest treball s'estudia experimentalment l'adsorció d'arsènic amb els adsorbents Bayoxide E33 i Lewatit FO 36 i l'adsorció de manganès amb pirolusita. Els resultats experimentals s'ajusten a les isoterms de Freundlich i Langmuir, i es calcula la capacitat d'adsorció de cadascun d'ells a la concentració mitjana que es troben els metalls a l'aigua freàtica provinent del riu Besòs ($[As] = 11,7 \mu\text{g/L}$ i $[Mn] = 258 \mu\text{g/L}$).

En el cas del arsènic també s'ha estudiat la competitivitat en l'adsorció utilitzant dissolucions amb una concentració de sulfats aproximada a la concentració en l'aigua freàtica 160 mg/L i també utilitzant directament l'aigua freàtica per preparar les dissolucions. Finalment, es calculen els temps de ruptura d'una columna d'adsorció d'arsènic i una altra de pirolusita dimensionades per l'empresa *Hidroglobal Water Solutions S.A* per tractar aquesta aigua freàtica en una planta pilot.

Els resultats mostren una gran adsorció d'arsènic superiors als 2 mg/g en els experiments amb dissolucions pures sense competències. Els experiments amb competència de sulfats mostren una reducció d'adsorció, i la capacitat d'adsorció dels adsorbents disminueix fins a valors al voltant de 1 mg/L . El Bayoxide E33 presenta una major adsorció que el Lewatit FO 36 amb dissolucions pures i amb presència de sulfats. En els experiments amb aigua freàtica i l'adsorbent Bayoxide E33 la reducció encara és més gran degut a la presència de sulfats i altres compostos arribant a valors de 0.75 mg/g . La isoterma de Langmuir s'ajusta millor a tots els resultats experimentals excepte a l'experiment amb Bayoxide i amb una dissolució pura d'arsènic, on la isoterma de Freundlich s'ajusta millor.

Els resultats amb manganès mostren una capacitat d'adsorció de la pirolusita, prèviament activada, de 1.2 mg/g aproximadament a la concentració mitjana de manganès a l'aigua freàtica. També es mostra la diferència en la capacitat d'adsorció quan la pirolusita no ha estat activada prèviament, obtenint una capacitat d'adsorció al voltant de 0.2 mg/g .

Els temps de ruptura de la columna d'arsènic ($\varnothing 411 \text{ mm} \times 1893 \text{ mm}$ d'altura) calculat a partir de la capacitat d'adsorció obtinguda en els experiments de l'aigua freàtica està al voltant de 145 dies. El temps de ruptura de la columna de manganès ($\varnothing 555 \text{ mm} \times 1968 \text{ mm}$ d'altura) considerant la capacitat d'adsorció obtinguda amb la isoterma de Langmuir és de 64 dies.

Resumen

En este trabajo se estudia experimentalmente la adsorción de arsénico con los adsorbentes Bayoxide E33 y Lewatit FO 36 y la adsorción de manganeso con pirolusita. Los resultados experimentales se ajustan a las isothermas de Freundlich y Langmuir, y se calcula la capacidad de adsorción de cada uno de ellos a la concentración media que se encuentran los metales en el agua freáticas provenientes del rio Besós ($[As] = 11,7 \mu\text{g/L}$ i $[Mn] = 258 \mu\text{g/L}$).

En el caso del arsénico también se ha estudiado la competitividad en la adsorción utilizando disoluciones con una concentración de sulfatos aproximada a la concentración en el agua freática 160 mg/L, y también utilizando directamente el agua freática para preparar las disoluciones. Finalmente, se calculan los tiempos de rotura de una columna de adsorción de arsénico y otra de pirolusita dimensionadas por la empresa *Hidroglobal Water Solutions S.A* para tratar esta agua freática en una planta piloto.

Los resultados muestran una gran adsorción de arsénico superiores a los 2 mg/g en los experimentos con disoluciones puras sin competencias. Los experimentos con competencias de sulfatos muestran una reducción de adsorción, y la capacidad de adsorción de los adsorbentes disminuye hasta valores al alrededor de 1 mg/g. El Bayoxide E33 presenta una mayor adsorción que el Lewatit FO 36 con disoluciones puras y con presencia de sulfatos. En los experimentos con agua freática y el adsorbente Bayoxide E33 la reducción es aún mayor debido a la presencia de sulfatos y otros compuestos llegando a valores de 0.75 mg/g. La isoterma de Langmuir se ajusta mejor a todos los experimentos excepto al experimento con Bayoxide i con una disolución pura de arsénico, donde la isoterma de Freundlich se ajusta mejor.

Los resultados con manganeso muestran una capacidad de adsorción de la pirolusita, previamente activada, de 1.2 mg/g aproximadamente a la concentración media de manganeso en el agua freática. También se muestra la diferencia en la capacidad de adsorción cuando la pirolusita no ha sido activada previamente, obteniendo una capacidad de adsorción alrededor de 0.2 mg/g.

El tiempo de rotura de la columna de arsénico (\varnothing 411 mm x 1893 mm de altura) calculado a partir de la capacidad de adsorción obtenida en los experimentos con agua freática esta alrededor de 145 días. El tiempo de rotura de la columna de manganeso (\varnothing 555 mm x 1968 mm de altura) considerando la capacidad de adsorción obtenida con la isoterma de Langmuir es de 64 días.

Abstract

In this project, arsenic adsorption with Bayoxide E33 and Lewatit FO 36 adsorbents and manganese adsorption with pyrolusite are experimentally studied. The experimental results are adjusted to the Freundlich and Langmuir isotherms and the adsorption capacity of each of them is calculated at the average concentration found in the groundwater from the Besos river ($[As] = 11.7 \mu\text{g} / \text{L}$ and $[Mn] = 258 \mu\text{g} / \text{L}$).

In the case of arsenic, adsorption competitiveness has also been studied using solutions with a sulphate concentration approximated to the concentration in the groundwater 160 mg/L and also directly using the groundwater to prepare the solutions. Finally, the breaking times of an arsenic adsorption column and a pyrolusite column designed by *Hidroglobal Water Solutions S.A.* are calculated to treat this groundwater in a pilot plant.

The results show a high adsorption of arsenic greater than $2 \text{ mg} / \text{g}$ in experiments with pure solutions without competences. Experiments with sulfate competencies show a reduction in adsorption and the adsorption capacity of adsorbents decreases to values around 1 mg/g . Bayoxide E33 has a higher adsorption than Lewatit FO 36 with pure solutions and with sulfates. In experiments with groundwater and the adsorbent Bayoxide E33 the reduction is even greater due to the presence of sulfates and other compounds reaching values of $0.75 \text{ mg} / \text{g}$. The Langmuir isotherm best adjust all experiments except the Bayoxide experiment with a pure arsenic solution, where the Freundlich isotherm adjusts better.

The manganese results with previously activated pyrolusite show an adsorption capacity of approximately $1.2 \text{ mg} / \text{g}$ at the average concentration of manganese in the groundwater. The difference in adsorption capacity is also shown when the pyrolusite has not been previously activated, obtaining an adsorption capacity of about 0.2 mg/g .

The rupture time of the arsenic column ($\varnothing 411 \text{ mm} \times 1893 \text{ mm}$ high) calculated from the adsorption capacity obtained in the water table experiments is around 145 days. The breaking time of the manganese column ($\varnothing 555 \text{ mm} \times 1968 \text{ mm}$ high) considering the adsorption capacity obtained with the Langmuir isotherm is 64 days.



Índex

RESUM	I
RESUMEN	II
ABSTRACT	III
1. PREFACI	9
1.1. Origen del treball	9
1.2. Motivació	9
2. INTRODUCCIÓ	10
2.1. Objectius del treball	10
2.2. Abast del treball	10
3. L'AIGUA FREÀTICA COM A RECURS HÍDRIC	11
3.1. Cas d'estudi: Aigua freàtica a tractar	11
3.2. Origen i propietats de l'aigua freàtica	13
3.3. Planta pilot pel tractament de l'aigua freàtica del Besòs	17
4. ADSORCIÓ	20
4.1. Mecanismes d'adsorció	20
4.2. Factors que influeixen en l'adsorció	20
4.3. Balanç de matèria	21
4.4. Isotermes d'adsorció	21
4.4.1. Isoterma de Henry	22
4.4.2. Isoterma de Freundlich	22
4.4.3. Isoterma de Langmuir	22
4.5. Adsorció competitiva	23
4.6. Disseny de columnes d'adsorció	24
5. MATERIALS I REACTIUS UTILITZATS	27
5.1. Adsorbents utilitzats	27
5.1.1. Bayoxide E33	27
5.1.2. Lewatit FO 36	28
5.1.3. Pirolusita	29
5.2. Reactius químics utilitzats	30
5.3. Mostra d'aigua freàtica	30

5.4.	Instruments i aparells utilitzats	30
5.4.1.	Balança analítica:	31
5.4.2.	Tubs i ampolles utilitzades:	31
5.4.3.	Agitadors	31
5.4.4.	Assecador	32
5.4.5.	pHmetre	32
5.4.6.	Centrifugadora	33
5.5.	Aparells i mètodes d'anàlisi utilitzats	33
5.5.1.	Determinació del contingut d'arsènic i manganès per ICP-MS.....	33
5.5.2.	Determinació de la concentració de cations i anions.....	34
6.	PROCEDIMENT EXPERIMENTAL	35
6.1.	Procediment experimental general per l'adsorció d'arsènic.....	35
6.1.1.	Procediment per l'activació i neteja de la resina Lewatit FO 36	35
6.2.	Experiments específics per a l'adsorció d'arsènic.....	36
6.2.1.	Procediment i experiments específics amb competència de sulfats	37
6.2.2.	Procediment i experiments específics amb l'aigua freàtica	38
6.3.	Procediment experimental per a l'adsorció de manganès.....	38
6.3.1.	Procediment experimental per a la neteja i activació de la pirolusita.....	38
6.3.2.	Experiments específics per l'adsorció de manganès.....	39
6.4.	Procediment experimental per lixiviacions.....	39
7.	RESULTATS EXPERIMENTALS I DISCUSSIÓ	41
7.1.	Resultats de lixiviacions	41
7.2.	Adsorció d'arsènic.....	41
7.2.1.	Adsorció d'arsènic sense interferències	41
7.2.2.	Adsorció d'arsènic amb sulfats	43
7.2.3.	Resultats d'adsorció d'arsènic amb aigua freàtica	45
7.2.4.	Càlcul de la capacitat d'adsorció d'arsènic	46
7.3.	Adsorció de manganès	48
7.3.1.	Càlcul de la capacitat d'adsorció de manganès	49
8.	DISSENY COLUMNES D'ADSORCIÓ	51
8.1.	Disseny columna d'arsènic	51
8.2.	Disseny columna de manganès	52
9.	IMPACTE MEDIAMBIENTAL	53
9.1.	Dissolucions utilitzades.....	53

9.2. Adsorbents utilitzats	53
9.3. Materials de laboratori	53
CONCLUSIONS	55
ANÀLISI ECONÒMICA	56
BIBLIOGRAFIA	61
ANNEX A	63
A1. Especificacions dels adsorbents utilitzats.....	63
ANNEX B	66
B1. Qualitat de l'aigua freàtica extreta del pou.....	66
ANNEX C	67
C1. Experiments d'adsorció d'arsènic.....	67
ANNEX D	70
D1. Experiments d'adsorció de manganès.....	70

1. Prefaci

1.1. Origen del treball

L'origen d'aquest treball és degut al Projecte d'Especialització i Competitivitat Territorial (PECT) que estan realitzant el consorci del Besòs conjuntament amb els Ajuntaments de Badalona i Sant Adrià del Besòs i la Universitat Politècnica de Catalunya. Dintre d'aquest projecte, un dels objectius més importants és aprofitar de manera sostenible l'aigua freàtica de l'aquífer del riu Besòs i dissenyar una planta de tractament a escala pilot, per tal d'eliminar els contaminants que estiguin a concentracions superiors a les establertes per normativa de l'aigua potable.

1.2. Motivació

Aquest treball és un gran repte per tal de servir d'ajuda a resoldre el problema dels excedents nivells d'aigües freàtiques utilitzant tecnologies relativament noves per tal d'aprofitar-les i al mateix temps per ajudar al municipi afectat. Les aigües freàtiques provinent del Riu Besòs han suposat un greu problema al municipi de Sant Adrià del Besòs, ja que provoquen diverses conseqüències negatives, com danys a les estructures soterrades o inundacions a pàrquings.

2. Introducció

2.1. Objectius del treball

L'objectiu principal d'aquest projecte és estudiar la viabilitat de tractar l'aigua freàtica connectada hidràulicament al riu Besòs amb diferents adsorbents per tal d'eliminar l'arsènic i el manganès que es troben en concentracions relativament elevades. Un cop assolit el primer objectiu es determinaran, per cada adsorbent i per cada contaminant, les isoterms d'adsorció en un punt proper a la concentració de cada contaminant a l'aigua freàtica, per poder calcular el temps de ruptura de les columnes prèviament dimensionades per l'empresa *Hidoglobal Water Solutions S.A.*

2.2. Abast del treball

En aquest projecte s'estudiarà a escala de laboratori l'adsorció de l'arsènic amb dos sòlids diferents per determinar quin és el millor adsorbent i les seves isoterms d'adsorció. En el cas del manganès, s'estudiarà l'adsorció amb només un sòlid.

El projecte present es centra en l'eliminació de dos dels contaminants de l'aigua freàtica i no té en consideració cap dels altres contaminants, encara que té en consideració alguns possibles components interferents en l'adsorció d'arsènic i es treballa amb aigua freàtica real.

3. L'aigua freàtica com a recurs hídric

Les aigües freàtiques han sigut històricament un recurs hídric poc conegut i poc utilitzat en molts països del món fins al segle XX comparat amb les aigües superficials. Durant el segle XX, l'augment de la població mundial, que va créixer de 1.6 milions de persones a més de 7 milions, el desenvolupament de la indústria i l'augment de la superfície de regadiu, que va créixer de 50 milions d'hectàrees fins a més de 250 milions d'hectàrees, va provocar que la demanda d'aigua es multipliqués per aproximadament set (Gleick 1998).

Aquest augment de demanda d'aigua es va poder cobrir, en bona part, gràcies al gran desenvolupament de l'explotació de l'aigua subterrània des de mitjans de segle. Segons Llamas i Custodio (1999), els factors més importants per aquest gran desenvolupament han estat l'invent de la bomba de turbina que permet l'extracció a grans profunditats amb cabals de centenars de litres per segon, la millora i abaratiment de les tècniques de perforació i el progrés en el coneixement hidrològic, que permet conèixer l'origen, el moviment i la localització de les aigües subterrànies.

A Espanya, es calcula que l'extracció anual d'aigües subterrànies està al voltant dels 5.500 Mm³ (MIMAM, 1998), dels quals el 80% s'utilitza per regadiu, el 17% per usos urbans i el 3% per usos industrials. Malgrat el gran desenvolupament que ha tingut l'aprofitament de les aigües subterrànies en l'últim mig segle, aquest recurs ha sigut utilitzat per particulars amb poca o nul·la contribució del sector públic. Aquest fet ha provocat una mala planificació en la seva gestió i, tot i els beneficis que ha produït, també ha provocat problemes significatius (Llamas et. al 2000).

La Generalitat de Catalunya ha inclòs en els seus Objectius de Desenvolupament Sostenible (ODS), en els quals es basa l'Agenda 2030 de les Nacions Unides, el punt 326 (augmentar la reutilització d'aigües en condicions de seguretat i impulsar la substitució d'aigua potable per aigua reutilitzada en aquells usos que ho permetin, mitjançant la gestió de la demanda i dels recursos hídrics), on el recurs de les aigües freàtiques juguen un paper molt important. L'Agenda 2030 per al Desenvolupament Sostenible és un pla d'acció que neix del compromís dels estats membres de les Nacions Unides i el seu principal objectiu és vetllar per la protecció de les persones, el planeta i la prosperitat.

3.1. Cas d'estudi: Aigua freàtica a tractar

En el cas de la ciutat de Barcelona, les aigües subterrànies han estat molt afectades pel creixement de la ciutat. Des del segle XX, s'han extret grans quantitats dels aquífers per a usos industrials que van provocar que el nivell de les aigües subterrànies baixessin fins a 15 metres (Vázquez-Suñé et. al. 2005) i que es salinitzés l'aigua dels aquífers per intrusió marina. El fet que el nivell freàtic estava per sota del

seu nivell natural no es va tindre en consideració a l'hora de construir edificis, de manera que se'n van construir per sota del seu nivell piezomètric natural (*Jurado et. al. 2017*).

La disminució de l'extracció d'aigua a la dècada dels 70, degut a la reubicació de moltes indústries, va provocar l'augment continu del nivell de les aigües subterrànies representant una amenaça per estructures urbanes subterrànies que van ser construïdes quan els nivells freàtics eren mínims (*Vázquez-Suñé et. al. 1997*).

Aquest és el cas d'un aparcament subterrani de tres pisos, situat a la plaça de la Vila de Sant Adrià del Besòs, inaugurat el 1971, que mesos després de la seva construcció ja tenia problemes de filtració, degut a les aigües freàtiques de la zona. El desembre del mateix any el pàrquing va patir una inundació d'una planta i mitja després d'un període de fortes pluges (*Jurado et al. 2017*). Considerant els problemes de filtracions que tenia l'aparcament es va decidir instal·lar unes bombes que per bombejar entre 250 i 300 L/s d'aigua (*Onvidiela et. al. 2005*). Però degut als alts costos econòmics d'operació i manteniment, l'Ajuntament de Sant Adrià del Besòs va decidir finalment remodelar l'estructura del pàrquing i se'n va construir un nou de nou el 2005 amb un sistema de drenatge més eficient per minimitzar l'extracció de les aigües subterrànies.

L'actual sistema de drenatge bombeja aproximadament 150 L/s i la major part d'aquestes aigües subterrànies va directament al sistema de clavegueram i, finalment a l'EDAR del Besòs. A més a més, el bombeig continu implica un cost econòmic a causa del consum continu d'energia i d'altres aspectes relacionats amb l'operació d'aigües residuals, com el manteniment del sistema de clavegueram, l'augment dels costos de bombeig i la dilució d'aigua en plantes de tractament.

És clar que hi ha una alta disponibilitat dels recursos hídrics subterranis als aquífers de Sant Adrià del Besòs, però aquests recursos no es gestionen de manera eficient (*Jurado et al. 2017*). Aquestes aigües subterrànies podrien utilitzar-se per cobrir diversos aspectes de la demanda creixent d'aigua per part de la indústria, esdevenint un recurs estratègic de subministrament d'aigua. Aquesta última consideració requereix avaluar la recàrrega d'aigua subterrània i l'evolució temporal de seva la qualitat, caracteritzar les fonts de contaminació i avaluar els usos potencials de les aigües subterrànies urbanes.

Una part de l'aigua freàtica que es bombeja de l'aparcament és l'aigua que es vol tractar en aquest TFM per reduir els elements contaminants a nivells inferiors del que estableix la reglamentació actual i poder així utilitzar-la en aplicacions industrials o per produir aigua potable.

En un TFG previ, *Bricollé 2019*, va realitzar un estudi comparatiu de la qualitat de l'aigua freàtica del Besòs amb els requeriments de cadascuna de les aplicacions que podia tenir l'aigua, com pot ser l'ús en calderes per la producció de vapor, la seva utilització com a aigua de refrigeració o els requeriments de diferents indústries com la tèxtil, paperera, química o del petroli, entre d'altres. En el seu treball,

Bricollé va determinar que l'aigua no complia amb la reglamentació per cap tipus d'utilització industrial i, per tant, havia de ser tractada prèviament per eliminar certs contaminants que estaven per sobre de les concentracions límits establertes per cada ús.

3.2. Origen i propietats de l'aigua freàtica

Com es pot veure a la següent figura 3.1, l'aqüífer està connectat hidràulicament al riu Besòs al barri de Sant Adrià del Besòs. A l'estació de mesura (*gauging station*, figura 3.1 (a)) es mesura diàriament el cabal d'aigua del riu, i la seva mitjana en tot l'any és de $4 \text{ m}^3/\text{s}$, encara que aquest valor és molt variable depenent de si hi ha períodes de pluja o depenent de l'estació de l'any en la que ens trobem. A l'estiu, el cabal del riu normalment és menor i el seu cabal es deu principalment als efluent de les estacions depuradores, fet que provoca que la qualitat de l'aigua en el riu disminueixi. D'altra banda, quan hi han esdeveniments de pluja la qualitat de l'aigua normalment augmenta. (Jurado et.al 2017)

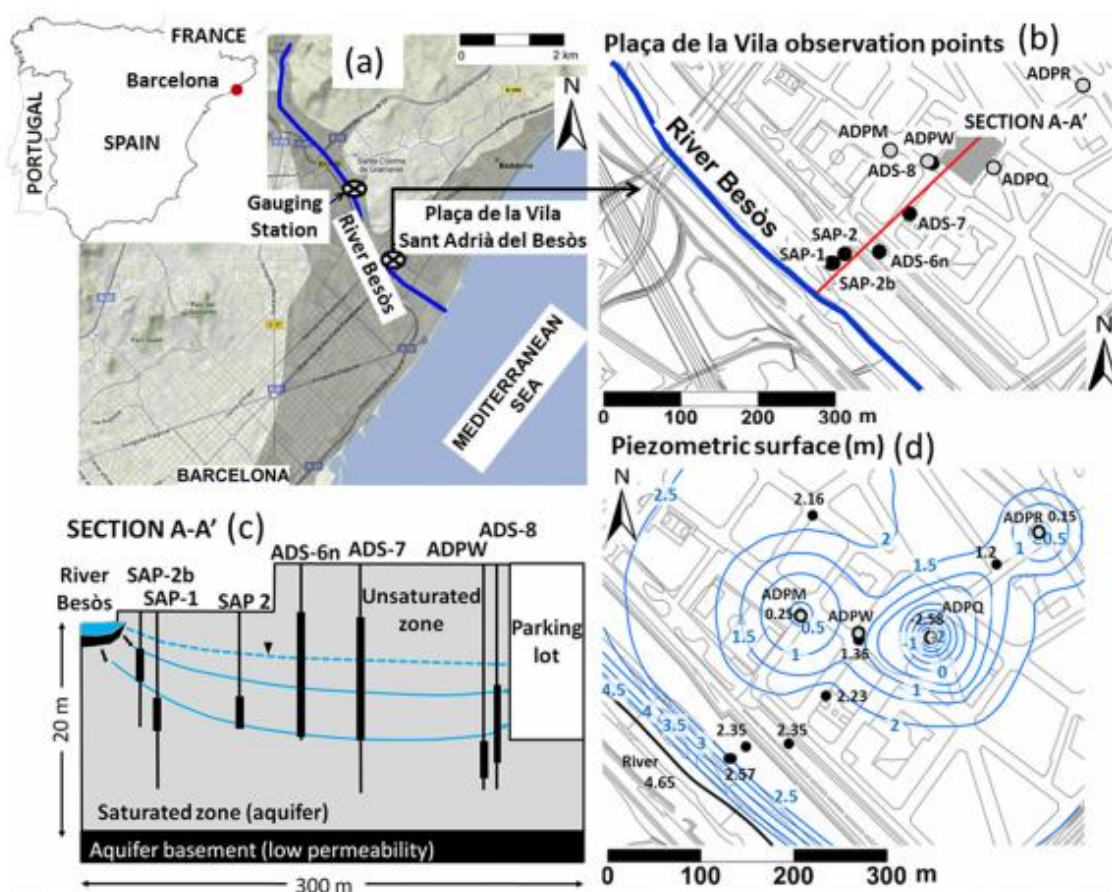


Figura 3.1. a) ubicació de l'àrea d'estudi b) distribució espacial dels punts d'observació c) Esquema del model hidrològic i de la profunditat dels punts observats d) Nivell piezomètric des del riu Besòs fins l'aparcament (Jurado et. al 2017)

Un factor a tenir en consideració és la variabilitat de la quantitat i qualitat de l'aigua freàtica. Vázquez-Suñé *et. al* (2010) va quantificar que el 42% de la recarrega de l'aquífer era degut al riu, un 28% a pèrdues en el sistema de clavegueram i, un 17 % a la pluja en zones no urbanitzades. Les altres menors contribucions per la recarrega del aquífer eren les pèrdues a la xarxa de subministrament d'aigua (9%) i un 4 % d'aigües provinents de zones pavimentades. Per tant, degut a l'alta irregularitat del riu Besòs i que el 42 % de la recarrega de l'aquífer prové del mateix riu, les aigües subterrànies també presenten una variabilitat en el seu nivell i en la seva qualitat que s'ha de tenir en compte.

Com explica Jurado *et. al* (2017) es van dur a terme 6 campanyes de mostreig de l'aigua freàtica (C1, C2, C3, C4, C5 i C6) entre juliol del 2007 i juliol del 2014, on es van recollir 35 mostres (dels punts d'observació de la figura 3.1 b, SAP-1, SAP-2, SAP-2b, ADS-6n, ADS-7 i ADPW) i 6 del riu Besòs per tal de quantificar la qualitat de l'aigua freàtica i estudiar la variabilitat de la seva qualitat. A la següent figura 3.2, es pot veure el cabal d'aigua del riu Besòs, la concentració de clorurs, el nivell de l'aigua freàtica en tres punts dels punts d'observació (SAP-1, ADS-6n i ADS-8) i quan es van realitzar aquestes campanyes:

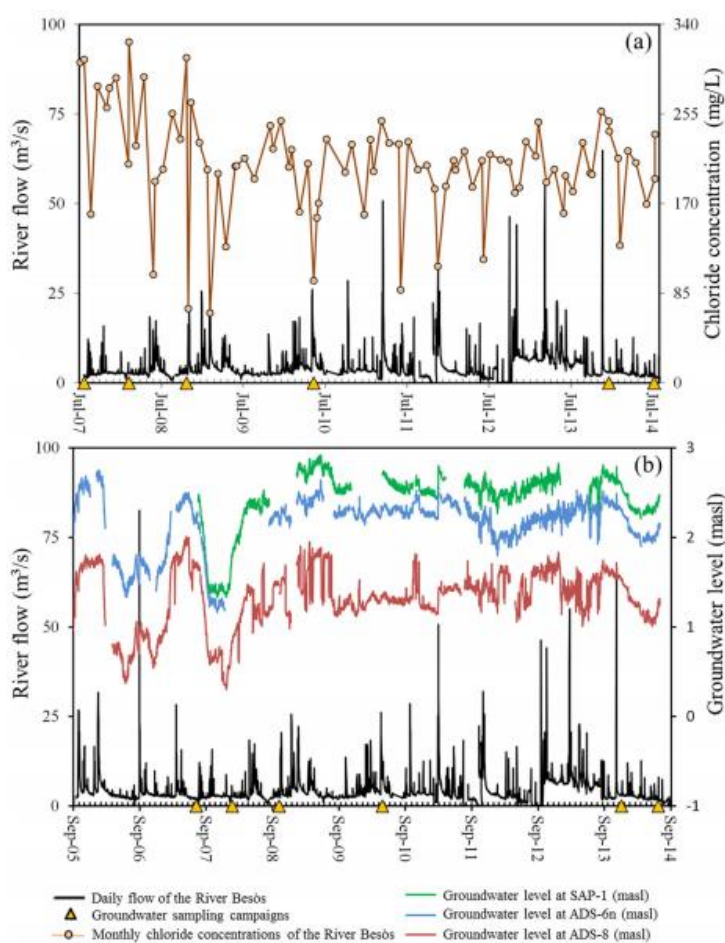


Figura 3.2 a) Cabal d'aigua del riu Besòs i seva la concentració de clorurs. B) Nivell de l'aigua freàtica en tres punts dels punts observats (Jurado *et al.* 2017)

En l'anterior *figura 3.2 (a)*, es pot veure que quan hi ha un augment del cabal del riu Besòs, normalment es tradueix en una disminució de la concentració de clorurs perquè l'augment de cabal normalment es degut a períodes de pluges. En la *figura 3.2 (b)* també es pot observar que quan hi ha un augment de cabal en el riu Besòs també augmenta el nivell de l'aigua freàtica i ens dona una idea de la gran variabilitat que hi ha al riu Besòs i de la forta interacció que hi ha entre el cabal i el nivell de l'aigua freàtica. També s'observa que el nivell de l'aigua freàtica és més gran en els punts d'observació més propers al riu Besòs.

En la següent *taula 3.1* es poden veure les concentracions dels elements presents en l'aigua freàtica a cada campanya (*figura 3.2*) i la concentració mitjana de les 6 campanyes de mostreig per cadascun d'ells :

Metal	Sampling campaign						Cm	RD 140/2003
	C1	C2	C3	C4	C5	C6		
Aluminium	7.1–287.6 (93)	0.9–601.3 (161.6)	0–59.26 (17.6)	0–<LOQ	5.5–23.5 (13.8)	9.5–67.1 (38.4)	53	200
Arsenic	2.4–31.1 (14.8)	4–27.5 (17.1)	3.6–32.2 (16.6)	2.1–17.3 (10.8)	1.6–9.1 (5)	1.5–14.5 (6.4)	11.7	10
Boron	260.7–283.3 (270.2)	229.2–298.9 (266.8)	199.3–264.9 (231.4)	138.2–201.7 (177.6)	163.4–244.3 (207.9)	171.6–223.5 (202.4)	224.8	1,000
Cadmium	<LOQ	<LOQ	0	0	<LOQ	<LOQ	0.4	5
Chromium	7.2–12.8 (9.6)	10.3–17.4 (14.3)	9.9–13.2 (11.2)	1.7–18.5 (12.8)	<LOQ–2.9 (2.3)	<LOQ–2 (1.5)	8.6	50
Copper	1.7–5.4 (3.6)	1.6–12.7 (6.3)	1.3–6.4 (3.4)	1.4–13.7 (5.8)	1–2.8 (2.1)	<LOQ–2.5 (2)	3.9	2,000
Iron	128.2–1563.5 (589.7)	59.9–3595.3 (891.2)	65.4–1610.5 (509)	19.6–554.7 (203.6)	12–536 (185.5)	19.9–414.7 (187.2)	423.1	200
Manganese	175.7–406.6 (285.2)	186.3–588.6 (319.2)	192.5–824.3 (388.4)	64.1–810 (292.6)	2.3–433.2 (133.6)	1.9–382.9 (133.9)	258	50
Nickel	5.2–8.4 (6.5)	6–8.3 (7)	3.4–5 (4.2)	4–6.5 (5.7)	2.2–3 (2.6)	3.8–4.3 (4)	5	20
Lead	<LOQ–1.7 (1.2)	0.81–7.1 (3.4)	<LOQ–1.1 (0.68)	<LOQ–1 (0.32)	<LOQ	<LOQ–1.5 (0.58)	1.1	10

Note that *Cm* is the average concentration considering all of the sampling campaigns. *RD 140/2003* represents the recommended limits for Spanish drinking water guidelines. *LOQ* limit of quantification

Taula 3.1 Rang de concentracions i concentracions mitges (entre parèntesis) en µg/L per cada metall i per cada campanya de mostreig (Jurado et.al 2017)

Com es pot veure a la *taula 3.1*, tant l'arsènic com el manganès, presenten concentracions mitjanes més elevades que la concentració màxima permesa per l'aigua potable en Espanya segons el RD 140/2003. També es pot observar que la concentració mitjana d'arsènic és de 11,7 µg/L una mica per sobre del valor màxim permès de 10 µg/L, tot i que a la tercera campanya van haver-hi mostres que van arribar a tindre concentracions d'arsènic de 32,2 µg/L. En canvi, la concentració mitjana de manganès és de 258 µg/L, aproximadament 5 cops superiors al màxim permès per normativa.

En la següent taula es mostren el rang de concentracions i les concentracions mitjanes per cada campanya de mostreig dels ions majoritaris, del oxigen dissolt, carbó orgànic total i de la conductivitat elèctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) de l'aigua freàtica:

Chemical parameter	Sampling campaign						Cm	RD 140/2003
	C1	C2	C3	C4	C5	C6		
Chloride	241.5–308.3 (268.1)	242.3–297.6 (268.8)	249.7–278 (259.7)	181.7–211.8 (199.5)	171.9–221 (191.8)	178.9–213.4 (192.9)	229	250
Sulphate	151.7–172 (164.4)	177.3–181.4 (179.3)	155.3–166.5 (160.7)	139.1–165.1 (150.3)	135.2–158.8 (146.8)	122.7–142.1 (135)	155.8	250
Bicarbonate	401–455.9 (428.1)	425.4–470.5 (449)	403.5–442.5 (426.6)	391.3–433.9 (412)	397.8–418.1 (406)	367–410 (399.6)	419.1	–
Calcium	131.4–146.8 (138.6)	137.5–149 (142.7)	129.4–147.9 (138.7)	117.3–135.4 (128.2)	106.4–120.7 (114.6)	92.3–120.9 (111.4)	128.7	–
Magnesium	28.2–29.6 (28.8)	23.6–33 (29.4)	28.1–31.9 (29.6)	25.2–28.7 (27.3)	21.2–25.3 (23.5)	19.8–25.4 (23.1)	26.9	–
Sodium	204–257.3 (225.6)	188.2–211.4 (200)	197.4–224 (209.1)	146.3–165.4 (146.3)	119.5–153.4 (137.3)	120.5–157 (133.8)	175.6	200
Potassium	16.3–28.1 (21.6)	18.2–21.2 (20.1)	16.4–24 (20.8)	14.9–21.3 (17.6)	10.5–15.7 (13.4)	11–21.2 (14.5)	17.9	–
Nitrate	0–14.3 (2.9)	0–24.7 (4.3)	<LOQ–10.1 (2.3)	0–3.7 (0.8)	0–12.4 (5.9)	0–13.2 (7.3)	3.9	50
Ammonium	2–15.2 (8)	4.7–11.8 (7.7)	4–9 (6.5)	2.1–6.3 (4)	1.2–5.8 (2.7)	0.6–6.6 (2.2)	5.1	0.5
Electrical conductivity	1,501–1,780 (1,631.2)	1,581–1,757 (1,654.8)	1,552–1,646 (1,595.8)	1,277–1,438 (1,375.5)	1,293–1,460 (1,360.2)	1,389–1,574 (1,444.3)	1,506.9	2,500
Total organic carbon	2.6–6.1 (3.9)	3–6.6 (4.3)	2.2–4.7 (3.4)	2.5–4.5 (3.3)	1.5–3.4 (2.3)	1.5–5.2 (2.9)	3.3	–
Dissolved oxygen	0.03–0.24 (0.01)	0.04–1.1 (0.4)	0.1–0.2 (0.1)	0.65–2.3 (1.2)	0.1–1.4 (0.3)	0.15–0.19 (0.2)	0.4	–

Note that *Cm* is the average concentration considering all of the sampling campaigns. *RD 140/2003* represents the recommended limits for Spanish drinking water guidelines. *LOQ* limit of quantification

Taula 3.2 Rang de concentracions i concentracions mitges (entre parèntesis) en mg/L dels ions majoritaris, oxigen dissolt, TOC i conductivitat elèctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) per cada campanya de mostreig (Jurado et.al 2017)

Com es pot veure a la *taula 3.2*, l'amoni és l'únic compost que s'ha trobat per sobre del límit màxim permès, considerant la mitjana de les 6 campanyes. Tot i així, si que hi ha hagut mostres amb una concentració superior al límit permès d'altres substàncies, com en el cas dels clorurs i del sodi. També es pot veure que la concentració mitjana de sulfats (155.8 mg/L) es troba per sota de la concentració permesa de l'aigua potable. Tot i així, és important destacar aquesta concentració ja que pot ser un contaminant competitiu en l'adsorció d'arsènic amb adsorbents amb el grup funcional oxi-hidroxid de ferro, ja que aquests tipus d'adsorbents tenen una alta afinitat pels oxoanions com els sulfats, fosfats o arseniats, que és l'espècie majoritària en la que es troba l'arsènic al pH de l'aigua freàtica (pH=7.9).

Els resultats que es mostren a la *taula 3.1* i *taula 3.2* ens indiquen que l'aigua freàtica no pot ser utilitzada com a aigua potable si no es tractada prèviament. En *Bricolle 2019*, va determinar que l'aigua freàtica tampoc podia ser utilitzada en calderes ni com a aigua de refrigeració per superar el seu alt contingut en bicarbonat i calci. A més a més, per utilitzar l'aigua en calderes també s'havia de reduir el contingut d'altres elements com el magnesi, l'amoni i el manganès i altres paràmetres com la conductivitat, l'oxigen dissolt o la duresa. També va determinar que no es podia utilitzar aquesta aigua

directament en indústries com la tèxtil o la indústria del paper pel seu alt contingut en ferro i manganès entre d'altres.

Per tots aquests motius, el consorci del Besòs, dins del PECT, va treure a concurs el projecte d'implementar una planta pilot pel tractament d'aigües freàtiques del Besòs per la producció d'aigua per a usos industrials que va ser adjudicada, el dia 11/07/2019 a l'empresa Hidroglobal Water Solutions, S.A., per un import total de 74.100,00€ sense IVA (89.661,00 amb IVA) amb un termini màxim d'execució de 4 mesos i 5 dies des de la formalització del contracte.

3.3. Planta pilot pel tractament de l'aigua freàtica del Besòs

A la següent figura 3.3 es pot veure l'actual i provisional P&ID (*Piping and Instrumentation Diagram*) de la planta pilot per tractar l'aigua freàtica. En aquest P&ID es representen tots els equips que intervenen en el tractament de l'aigua freàtica i les dimensions dels mateixos. Es pot observar que el cabal d'aigua freàtica a l'entrada serà entre 0 i un màxim de 3 m³/h. Aquesta línia d'entrada es dividirà en dues línies amb equips diferents que han sigut dissenyades per tractar 1 m³/h d'aigua freàtica cadascuna de manera òptima, encara que poden arribar a tractar fins a un màxim de 1.5 m³/h. Les dues línies estan connectades en la instal·lació per tal poder operar a la vegada o en sèrie depenent de la qualitat necessària de l'aigua a produir i de la qualitat variable de l'aigua freàtica d'entrada.

La línia 1 consisteix en un filtre bicapa, un filtre de pirolusita i una etapa de osmosi inversa. El filtre bicapa té per objectiu eliminar sòlids i el de pirolusita eliminar manganès i ferro. Seguidament, es dosifiquen antiincrustant, àcid i reductor perquè l'etapa d'osmosi operi amb el millor rendiment possible. Després de l'osmosi inversa l'aigua passa per un filtre de calcita per augmentar el pH.

En la línia 2 es realitzen processos d'adsorció principalment, i el seu objectiu és produir una aigua amb absència d'arsènic, manganès, ferro, altres metalls catiònics i la matèria orgànica present en l'aigua. Primer de tot, l'aigua passa per un filtre de 25 µmetres per eliminar partícules sòlides en suspensió. Seguidament, es dosifica àcid per disminuir la alcalinitat i l'aigua passa pel filtre de pirolusita, com en la línia 1, per eliminar manganès i ferro. En aquest projecte, només s'ha considerat que el filtre serviria per l'eliminació del manganès i no del ferro. Seguidament, hi ha els filtres "turbidex" i el filtre de carbó actiu per eliminar sòlids i contaminants orgànics, respectivament. A continuació hi ha l'etapa d'adsorció per l'eliminació d'arsènic amb Bayoxide E33 i finalment es dosifica hipoclorit de sodi per eliminar microorganismes que puguin romandre a l'aigua tractada.

Quan la instal·lació opera en sèrie, primer l'aigua passa per la línia 2, i després de la etapa de l'adsorció d'arsènic, l'aigua passa a la línia 1 justament abans de la dosificació dels compostos químics necessaris per realitzar l'osmosi inversa. Seguidament, l'aigua segueix el procés que falta de la línia 1.

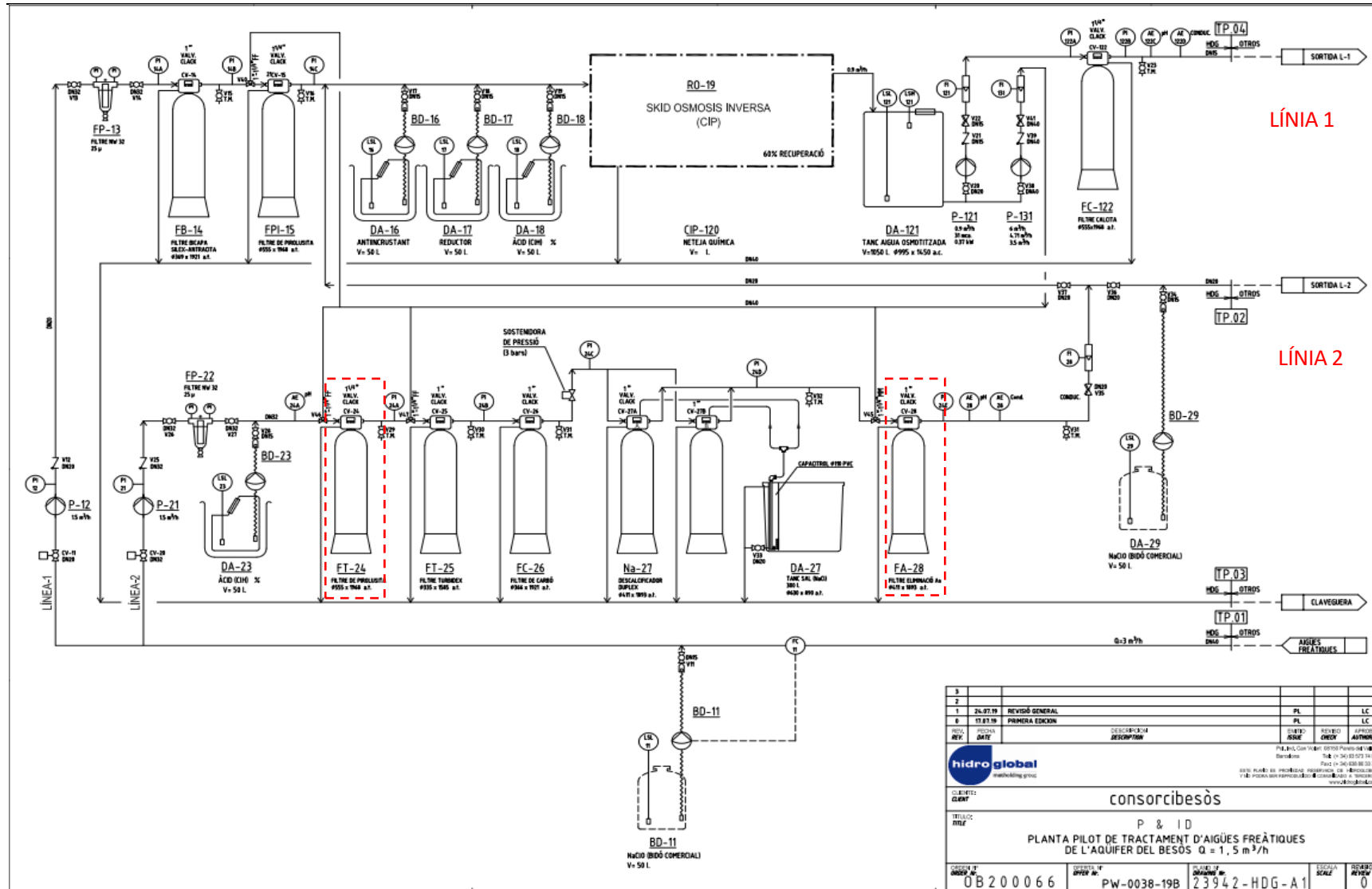


Figura 3.3 P&ID de la planta pilot pel tractament de l'aigua freàtica del Besòs. (Font: Empresa Hidroglobal Water Solutions S.A.)

Cal recordar que l'objectiu del projecte present és determinar experimentalment el millor adsorbent per l'adsorció d'arsènic i definir les isoterms d'adsorció a concentracions properes a la concentració mitjana de l'aigua freàtica obtinguda durant les 6 campanyes (*taula 3.1*). Per tant, ens centrarem en la etapa de la columna d'adsorció amb pirolusita per eliminar manganès i la columna per l'eliminació d'arsènic amb Bayoxide E33 de la línia 2, els quals tenen unes dimensions de Ø555 mm x 1968 mm d'altura i Ø411 mm x 1893 mm d'altura, respectivament.

4. Adsorció

L'adsorció és un fenomen superficial on un element d'una fase es concentra a la superfície d'una altra fase amb la que està en contacte. L'adsorció es pot donar entre les fases líquid-sòlid, líquid-líquid, gas-sòlid, gas-líquid. A nivell pràctic s'anomena adsorció a l'eliminació d'un o més elements presents a una fase líquida o gasosa en un sòlid. Si no queden retingudes a la superfície sinó al volum el procés que es dona és l'absorció. El procés contrari a l'adsorció s'anomena desorció.

L'element que queda retingut a la superfície, ja siguin àtoms, molècules o ions, s'anomena adsorbat i el líquid o el sòlid on es queda retingut l'element a la seva superfície s'anomena l'adsorbent.

En aquest projecte s'ha estudiat experimentalment l'adsorció d'arsènic en dos adsorbents sòlids diferents, el Bayoxide i el Lewatit FO 36 i l'adsorció de manganès en l'adsorbent anomenat pirolusita. L'arsènic i el manganès es trobaven dissolts en una fase líquida.

4.1. Mecanismes d'adsorció

Es poden classificar tres tipus d'adsorció depenent de la interacció entre l'adsorbat i l'adsorbent:

- L'adsorció química o quimisorció es produeix quan hi ha una reacció química entre l'adsorbat i l'adsorbent a la seva superfície. Es creen enllaços químics forts que seran difícils de trencar.
- L'adsorció física o fisorció es dona quan la interacció entre l'adsorbat i l'adsorbent es produeix per forces de Van de Waals, que són enllaços febles, i per tant, es pot donar fàcilment el fenomen de desorció.
- L'adsorció per intercanvi es dona quan ions d'una solució són atrets per atracció electrostàtica a la superfície d'un adsorbent degut a que està carregat.

4.2. Factors que influeixen en l'adsorció

Existeixen diversos factors que afecten a l'adsorció d'un element en un adsorbent determinat:

- L'àrea superficial de l'adsorbent és un factor molt important ja que representa tota la superfície que està disponible per l'adsorció. Com que l'adsorció és un fenomen superficial, la capacitat d'adsorció és proporcional a l'àrea superficial.
- La interacció entre l'element que es vol eliminar i la fase inicial que el conté és un factor important ja que quant més gran sigui aquesta interacció més difícil serà l'adsorció. També es

pot donar el cas que es produeixi el fenomen d'adsorció pel caràcter liofòbic del solut respecte del dissolvent.

- El pH i el potencial redox del medi influeixen en l'adsorció ja que l'adsorbat es presentarà en diferents espècies depenent del valor d'aquests dos factors. L'adsorció es veu afavorida amb certes tipus d'espècies.
- La temperatura és un factor a considerar ja que la adsorció és una reacció exotèrmica i per tant l'adsorció normalment disminueix quan augmenta la temperatura.

4.3. Balanç de matèria

Realitzant el balanç de matèria del contaminant on la seva concentració disminueix d'una concentració inicial C_o fins a una concentració final d'equilibri C_e com a resultat de l'adsorció arribem a l'equació 4.1:

$$q_{eq} = \frac{(C_o - C_{eq}) \cdot V}{m} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

On q_{eq} = Capacitat d'adsorció del adsorbent (mg contaminant eliminat / g adsorbent)

C_o = Concentració inicial del contaminant a la fase líquida (mg/L)

C_{eq} = Concentració en equilibri del contaminant a la fase líquida (mg/L)

V = Volum de la solució (L)

m = massa d'adsorbent utilitzat (g)

La capacitat d'adsorció ens relaciona la quantitat de contaminant que s'ha eliminat per massa d'adsorbent utilitzat i serveix per caracteritzar les isoterms d'adsorció. Aquest mateix balanç es podria utilitzar per l'estudi cinètic del fenomen d'adsorció.

4.4. Isoterms d'adsorció

Una isoterma d'adsorció és la relació en equilibri de la concentració en fase fluida i la concentració en la superfície de la fase sòlida del contaminant que es vol eliminar a una temperatura determinada.

Existeixen diversos models per tal de poder modelitzar o explicar la interacció entre l'adsorbat i l'adsorbent i poder ajustar els resultats experimentals a un model matemàtic que descriu el procés d'adsorció.

4.4.1. Isoterma de Henry

La isoterma de Henry relaciona la quantitat del contaminant adsorbit i la concentració final d'aquest en equilibri de forma proporcional. És un model molt simplificat que aproxima els paràmetres a l'inici de la isoterma, és a dir quan la concentració de l'element que s'adsorbeix és molt baixa i segueix un comportament lineal. Aquest model considera que la superfície de l'adsorbent és infinita, l'adsorció es fa en forma de monocapa i no hi ha interacció entre molècules.

$$q_{eq} = K_H \cdot C_{eq} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

On K_H = Constant de Henry

C_{eq} = Concentració de l'adsorbat en l'equilibri ($\mu\text{g/L}$)

4.4.2. Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich representa una adsorció multicapa amb una distribució heterogènia de l'energia d'adsorció que varia exponencialment amb el recobriment de la superfície i amb interaccions entre les molècules adsorbides. L'equació de la isoterma de Freundlich és la següent *equació 4.3*:

$$q_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^{1/n} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

On K_F = Constant pel sistema adsorbat-adsorbent

C_{eq} = Concentració de l'adsorbat en l'equilibri ($\mu\text{g/L}$)

n = Constant indicativa de la intensitat d'adsorció. El seu valor ha de ser més gran que la unitat.

Linealitzant l'anterior equació es poden trobar els valors de les constants de la isoterma K_F i n pel sistema adsorbat-adsorbent:

$$\log(q_{eq}) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_{eq}) \quad (\text{Eq. 4.4})$$

4.4.3. Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir corresponen a una adsorció en monocapa on la quantitat del contaminant adsorbit va augmentat amb la concentració en equilibri fins arribar al límit corresponent al recobriment

de la superfície per una monocapa. És la isoterma característica d'un procés on només hi ha quimisorció.

Aquest model realitza diverses suposicions com pot ser que no hi ha interacció entre les molècules adsorbides, que existeix un nombre finit de posicions totes elles uniformes i que només s'adsorbeix un àtom, una molècula o un ió en cada posició. L'equació de la isoterma de Langmuir es pot veure a continuació:

$$q_{eq} = q_{max} \cdot \frac{b \cdot C_{eq}}{1 + bC_{eq}} \quad (\text{Eq. 4.5})$$

On q_{max} = Constant que indica la màxima adsorció (mg/g)

C_{eq} = Concentració de l'adsorbat en l'equilibri (µg/L)

b = Constant empírica

Linealitzant l'anterior equació es poden trobar els paràmetres q_{max} i b :

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{max}b} + \frac{1}{q_{max}}C_{eq} \quad (\text{Eq. 4.6})$$

4.5. Adsorció competitiva

Quan hi han dos o més components que poden ser adsorbits per un mateix adsorbent simultàniament, com pot ser el cas de l'arsènic, i els sulfats o fosfats, típicament es produeix una reducció en la capacitat d'adsorció del compost d'interès comparant-la a quant el compost està en una solució pura, encara que la capacitat d'adsorció de l'adsorbent pot ser més gran que la capacitat d'adsorció per un sol component. El grau d'inhibició degut a les competències depèn de la grandària de les molècules adsorbides, de les seves afinitats d'adsorció i de les seves concentracions (*Metcalf & Eddy Inc 2003*).

Hi ha diversos models per tal de representar l'adsorció multicomponent i es poden distingir clarament dos tipus de models: els que depenen del model de solut en solució pura i els que no depenen del model de solut en solució pura, com podria ser la IAST (*Ideal Adsorbed Solution Theory*).

En el cas dels models que depenen del model de solut en solució pura es poden destacar el model de Langmuir competitiu (*Yang et. al 1987*):

$$q_{eq,i} = q_{max,i} \cdot \frac{b_i \cdot C_{eq,i}}{1 + \sum_{i=1}^N b_i \cdot C_{eq,i}} \quad (\text{Eq. 4.7})$$

On $q_{max,i}$ i b_i son els paràmetres obtinguts a l'equació 4.5 per l'adsorció individuals dels N compostos que competeixen en l'adsorció. Aquest model assumeix que totes les posicions son uniformes i que tots els adsorbats competeixen per les mateixes posicions.

En aquest projecte no s'ha representat aquest model ja que no s'ha calculat les isoterms dels elements competitiu i només s'han representat i trobat les expressions de les isoterms pels elements contaminants que es volen eliminar (As i Mn).

4.6. Disseny de columnes d'adsorció

En aquest apartat es mostrarà com calcular el temps de ruptura d'una columna d'adsorció coneixent la capacitat d'adsorció q_{eq} , calculada a partir de les isoterms d'adsorció per una determinada concentració d'entrada del contaminant C_o .

Com s'observa a la següent figura 4.1, l'àrea de la columna on passa el fenomen de l'adsorció s'anomena zona de transferència de massa (*Mass transfer zona, MTZ*). Com també es pot veure, l'adsorbent va progressivament saturant-se del contaminant fent que la MTZ vagi desplaçant-se per la columna. Quan s'arriba a la situació on la MTZ és igual a la porció de llit sense saturar, la concentració del contaminant va augmentant a l'efluent de sortida. L'altura de la MTZ és funció del cabal aplicat, ja que la dispersió i difusió depenen del cabal, i de les característiques de l'adsorbent (*Metcalf & Eddy Inc, 2003*).

En la figura 4.1, es representa la concentració del contaminant que surt de la columna (eix de les ordenades) enfront del volum d'aigua que ha travessat per la columna d'adsorció o el temps que porta fluint l'aigua (eix de les abscisses). Aquests tipus de representació s'anomenen corbes de ruptura i ens donen una idea del temps o volum d'aigua que pot fluir per la columna fins que aquesta es satura i s'hagi de regenerar. Típicament el punt de ruptura es considera quan la concentració del contaminant a l'efluent ha arribat a un 5 % del valor de C_o . L'esgotament es considera quan la concentració a l'efluent de sortida és igual a un 95% de la concentració inicial.

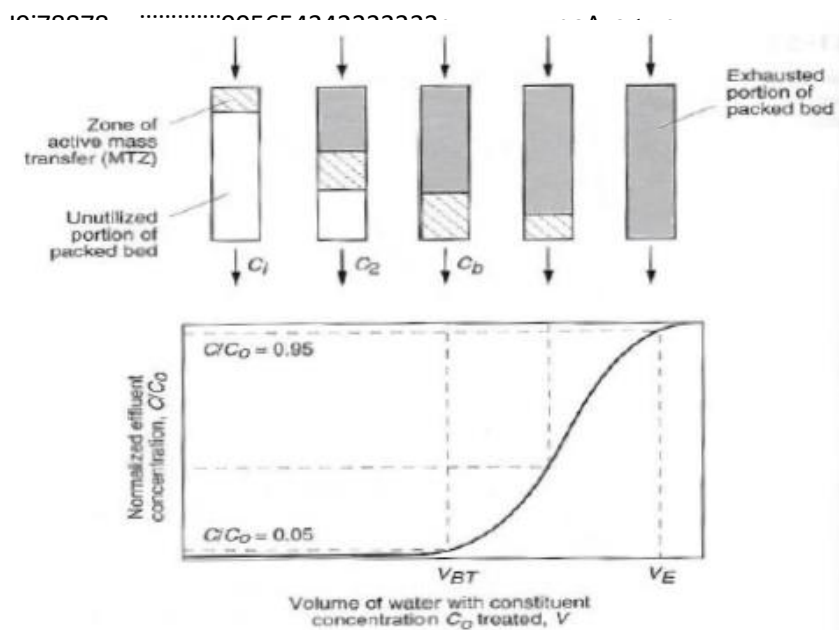


Figura 4.1 Corba típica de ruptura, que mostra el moviment de la zona de transferència de massa (MTZ) amb el volum d'aigua que hi ha travessat per la columna (Asano et. al. 2007)

El temps de ruptura es pot calcular resolvent la següent equació que s'obté del balanç de matèria del contaminant suposant un equilibri instantani:

$$q_{eq} = Q \left(C_o - \frac{C_b}{2} \right) \frac{t_b}{m} \quad (\text{Eq. 4.8})$$

On q_{eq} = capacitat d'adsorció (mg/g)

Q = cabal d'aigua (m³/h)

C_b = concentració del contaminant al punt de ruptura (mg/m³)

t_b = temps de ruptura (hores)

m = massa del adsorbent a la columna (g)

Aquesta equació suposa que la concentració inicial del contaminant C_o és constant i que en l'efluent la concentració del contaminant augmenta linealment des de 0 fins a C_b . En el nostre cas es suposa que $C_b=0$ perquè pràcticament el terme és negligible respecte de C_o , i reescriuint l'equació 4.8, el temps de ruptura es pot calcular seguint la següent equació:

$$t_b = \frac{q_{eq} \cdot m}{Q \cdot C_o} \quad (\text{Eq. 4.9})$$

Finalment, per dissenyar les columnes es calcularà el temps de residència, que representa el temps que esta a la columna cada element de volum. Per calcular el temps de residència es segueix la següent equació:

$$\tau = \frac{V_{mort}}{Q} \quad (\text{Eq. 4.10})$$

On Q és el caudal que passa per la columna d'adsorció (L/h).

V_{mort} és el volum de la columna que esta buit.

5. Materials i reactius utilitzats

5.1. Adsorbents utilitzats

5.1.1. Bayoxide E33

El Bayoxide E33 és un sòlid en forma granular amb un diàmetre de partícula entre 0,315 mm i 2mm, format principalment per oxi-hidroxid de ferro (α -FeOOH). El Bayoxide utilitzat en aquest projecte ha estat subministrat per l'empresa Lanxess i les seves especificacions es poden veure a l'*annex A*.

Aquest sòlid ha estat elaborat específicament per eliminar arsènic i altres ions de l'aigua potable. És un adsorbent que té una alta àrea superficial i una alta selectivitat per l'arsènic, que el fa idoni per estudiar per la seva utilització en aquest projecte. A més a més de la seva utilitat per l'eliminació d'arsènic, el Bayoxide E33 també s'utilitza en estacions depuradores d'aigua residual, per l'eliminació de fosfats ens aquàriums i aigües superficials i per l'eliminació d'altres metalls pesants com poden ser el vanadi, antimoni o el zinc entre d'altres.

Com es pot veure a l'*annex A*, el Bayoxide E33 pot contenir traces d'arsènic fins a un màxim de 20 mg/kg. Per aquest motiu es convenient determinar si, en posar en contacte l'adsorbent amb l'aigua, pogués lixiviar arsènic contingut en el sòlid.

A la *figura 5.1* es pot veure l'aspecte del Bayoxide utilitzat. En la imatge es pot veure la forma granular i el seu color marró.



Figura 5.1 Bayoxide E33

5.1.2. Lewatit FO 36

El Lewatit FO 36 és una resina macroporosa, monodispersa, de base poliestirènica, que també s'utilitza per a l'adsorció d'anions arsenats o arsenits. El seu grup funcional és l'oxi-hidroxid de ferro, que cobreix les superfícies interiors dels porus del polímer. Els oxoanions són lligats per una reacció específica i reversible, amb els grups hidroxils sobre la superfície del òxid de ferro, segons com es mostra a la figura 5.2. El mecanisme de reacció és també igual que per al Bayoxide E33:

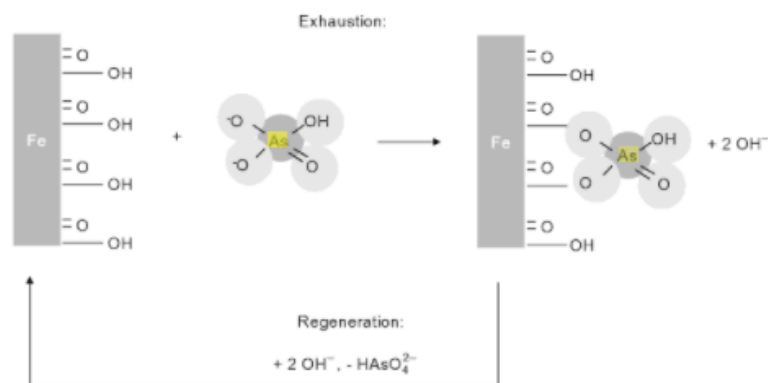


Figura 5.2 Mecanisme d'adsorció de l'arsenic amb adsorbents d'òxids de ferro. (Kabay et. al. 2017)

El sòlid es subministrat per l'empresa Lanxess en envasos de plàstic de 1 litre. Les especificacions del adsorbent es poden veure a l'annex A.

Es convenient condicionar el Lewatit FO 36 amb una dissolució de pH=4 preparada amb HCl abans d'utilitzar-lo per tal d'hidrogenar la seva superfície i formar el grup funcional oxi-hidroxid de ferro. L'activació d'aquest adsorbent s'explica a l'apartat 6.1.1 *Procediment per la neteja i activació del Lewatit FO 36*. En la següent figura 5.3 es pot veure l'adsorbent un cop activat:



Figura 5.3 Lewatit FO 36 activat

5.1.3. Pirolusita

L'adsorbent utilitat per eliminar el manganès de l'aigua ha estat l'òxid de manganès o pirolusita que ha estat subministrada per l'empresa *Apliclor Water Solutions*, S.A. L'òxid de manganès actua com a catalitzador per l'oxidació del manganès (II) a manganès (IV), mitjançant oxigen dissolt a l'aigua, formant l'òxid de manganès insoluble que precipita i queda retingut a la superfície del sòlid.

Aquest adsorbent conté més d'un 85% d'òxid de manganès i pot tractar molt més volum d'aigua que altres mètodes tradicionals com pot ser un medi de filtració amb recobriment d'òxid de manganès, que normalment conté entre 1 i 10 % de l'òxid. Les especificacions de la pirolusita de l'empresa *Scharlab S.L.*, similar a la utilitzada en el projecte, es poden veure a l'*annex A*.

En aquest treball només s'ha estudiat l'adsorció de manganès amb pirolusita, però cal remarcar que, en la planta pilot la pirolusita servirà per eliminar manganés i també ferro.

La pirolusita, com en el cas del Lewatit, s'ha d'activar prèviament abans de realitzar qualsevol experiment per tal d'ajudar a que la superfície del adsorbent sigui $\text{MnO}_2(\text{s})$ i la metodologia per l'activació de la pirolusita s'explica a l'apartat 6.3.1 *Procediment experimental per la neteja i activació de la pirolusita*. En la *figura 5.4* es pot veure l'aspecte de la pirolusita activada utilitzada en aquest projecte, la seva forma granular i el seu color negre:



Figura 5.4 Pirolusita activada

5.2. Reactius químics utilitzats

A continuació, es llisten els reactius emprats i s'explica perquè han sigut utilitzats i quin es el fabricant o proveïdor:

- Dissolució patró d'arsènic (V) per ICP, amb una concentració de 995 ± 3 mg/L de l'empresa Sigma-Aldrich Co. La dissolució s'ha utilitzat per preparar totes les dissolucions d'arsènic dels experiments.
- Dissolució patró de nitrat de manganès (II) en àcid nítric 0,5 M de l'empresa Merck amb una concentració de manganès de 1000 mg/L. Aquesta dissolució ha sigut utilitzada per preparar les dissolucions de manganès dels experiments.
- Sulfat de sodi. El sulfat de sodi utilitzat és de la marca Panreac Spain i s'ha fet servir per preparar les dissolucions que contenen sulfats.
- Hipoclorit de sodi. L'hipoclorit de sodi utilitzat en el projecte és de la marca Panreac Spain i s'ha utilitzat per activar la pirolusita.
- Hidròxid de sodi. El reactiu emprat d'hidròxid de sodi ha sigut de la marca Panreac Spain i ha sigut utilitzat per augmentar el pH de la dissolució ens els experiments amb pirolusita.
- Àcid nítric del 96% en volum de la marca Panreac Spain. S'ha fet servir per acidificar les mostres analitzades amb ICP-MS.
- L'aigua utilitzada per preparar les mostres ha sigut aigua desionitzada i s'ha obtingut directament a partir de la xarxa de subministrament connectada a l'aparell Helix 70 de la marca Merckmillipore.

5.3. Mostra d'aigua freàtica

L'aigua freàtica ha estat recollida del punt SAP-1 de la *figura 3.1 (b)*, que és el punt que es troba més a prop del riu Besòs, el dia 26 de març del 2019. L'aigua es va extreure amb un tub i una bomba d'aigua que es va alimentar elèctricament amb la bateria elèctrica d'un cotxe i la seva composició com altres paràmetres es poden veure a l'*annex B*.

5.4. Instruments i aparells utilitzats

En aquest apartat es mostren i descriuen els aparells utilitzats per realitzar els experiments:

5.4.1. Balança analítica:

Per pesar tots els adsorbents i sòlids utilitzats en el projecte s'ha utilitzat una balança analítica Practum 513-1S de la marca Sartorius. Aquesta balança té una precisió de 0.001 g i es mostra a la *figura 5.5*:

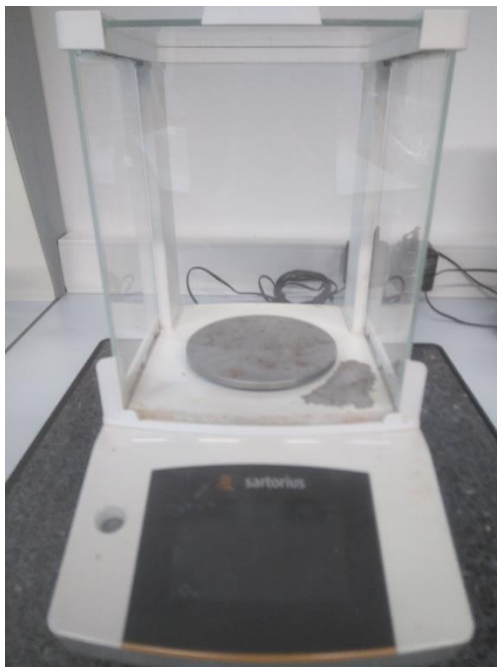


Figura 5.5 Balança utilitzada

5.4.2. Tubs i ampolles utilitzades:

Durant el projecte s'han utilitzat tres recipients de plàstic amb volums diferents on es van realitzar els experiments d'adsorció: el tub Falcon que s'ha utilitzat pels experiments amb 50 ml i dos recipients més grans pels experiments de 200 i 450 ml.

5.4.3. Agitadors

En aquest projecte s'han hagut d'utilitzar dos agitadors diferents per poder agitar cadascun dels recipients que s'han mostrat abans. A la *figura 5.6*, es poden veure els dos agitadors: l'agitador orbital de l'esquerra REAX 204 de la marca Heidolph, utilitzat pels recipients de 50 ml, i a la dreta l'agitador rotatori REAX-2 de la marca Heidolph, utilitzat per agitar els recipients dels experiments de 200 i 450 ml:

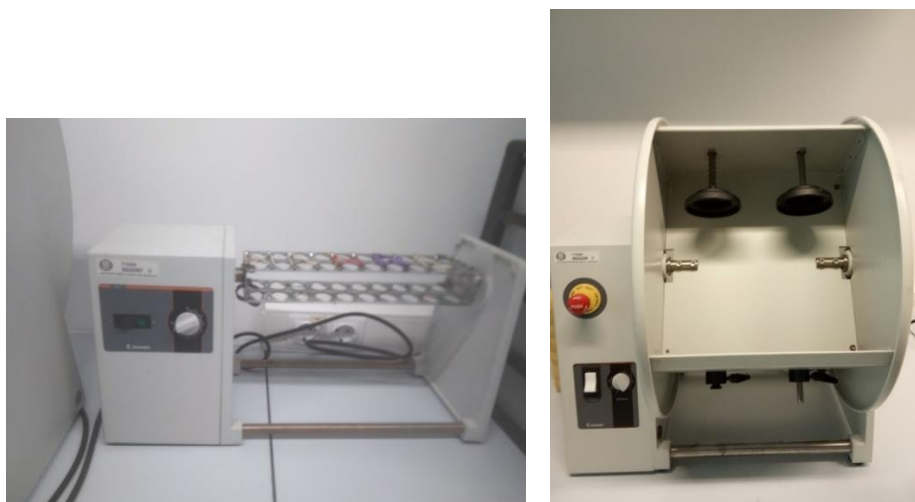


Figura 5.6 Agitadors utilitzats

5.4.4. Assecador

L'assecador utilitzat per assecar els adsorbents que s'han hagut d'activar durant el projecte és de la marca Hobersal de 600W i es pot veure a la següent *figura 5.7*:



Figura 5.7 Assecador utilitzat

5.4.5. pHmetre

El pHmetre utilitzat és de la marca Crison model GLP 22 i s'ha utilitzat per mesurar el pH de les dissolucions:



Figura 5.8 pHmetre utilitzat

5.4.6. Centrifugadora

La centrifugadora emprada al llarg del projecte és la Centronic-BLT de la marca J.P Selecta. S'utilitza per separar la fase sòlida de la fase líquida facilitant la filtració de després. En el projecte s'ha utilitzat 4000 rpm durant 4 minuts per separar el sòlid del líquid de les mostres.

5.5. Aparells i mètodes d'anàlisis utilitzats

En aquest apartat s'expliquen els mètodes i aparells utilitzats per realitzar els anàlisis de les mostres experimentals.

5.5.1. Determinació del contingut d'arsènic i manganès per ICP-MS

Per determinar el contingut d'arsènic i manganès en les mostres experimentals finals i inicials s'ha utilitzat la tècnica d'espectrometria de masses amb plasma acoblat inductivament (ICP-MS). El procediment d'aquesta tècnica es basa en fer passar la mostra líquida en forma d'aerosol a través d'un plasma per deshidratar la mostra, atomitzar-la, excitar els àtoms presents per seguidament ionitzar-los. Els ions passen per unes lents que tenen la finalitat de transportar el màxim d'ions a l'espectròmetre de masses separant els components que no son analits. Seguidament, a l'espectròmetre de masses es separen els isòtops carregats d'acord amb la seva massa. Finalment, un detector genera una corrent elèctrica proporcional a l'impacte d'ions de l'analit rebut i que es relaciona amb la concentració de l'analit.

El límit de detecció de l'aparell es va determinar a un valor de $0.08 \mu\text{g/L}$, i per tant, tots els experiments on la concentració d'arsènic o manganès fos més baixa d'aquest valor s'han descartat.

L'aparell ICP-MS utilitzat per analitzar les concentracions d'arsènic i manganès de les mostres és de la marca Agilent Tecnologies model 7800 .

5.5.2. Determinació de la concentració de cations i anions

Per tal de determinar la concentració dels anions en els experiments on s'han utilitzat dissolucions que contenen sulfats i dels ions en els experiments amb mostra real d'aigua, s'ha utilitzat un cromatògraf iònic de la marca Dionex que es pot veure a la següent *figura 5.9*:



Figura 5.9 Cromatògraf iònic de la marca Dionex

6. Procediment experimental

6.1. Procediment experimental general per l'adsorció d'arsènic

En aquest apartat s'explica la metodologia general que es va seguir en tots els experiments d'adsorció d'arsènic:

1. Preparació de la dissolució: S'afegeix la quantitat necessària d'una dissolució patró d'arsènic nominal de 1000 mg/L en un matràs aforat amb una pipeta, per tal d'obtenir la concentració desitjada en cada experiment.
L'aigua utilitzada en tots els experiments és aigua desmineralitzada excepte en els experiments on es va utilitzar l'aigua freàtica directament.
2. Activació de la resina: S'explica en l'apartat 6.1.1 Procediment per l'activació i neteja de la resina Lewatit FO 36.
3. Pesada de l'adsorbent: Utilitzant un tub Falcon de 50 mL i una balança analítica es pesa la quantitat de sòlid per cada experiment.
4. S'extreu dues mostres de la dissolució per analitzar la concentració inicial d'arsènic.
5. Mescla de la dissolució i l'adsorbent: S'afegeix al mateix tub Falcon, que conté el sòlid pesat, 50 mL de la dissolució preparada al punt 1 d'aquest apartat.
En els casos on el volum es de 450 mL, s'han utilitzat ampolles de 1 litre i tant el sòlid pesat com la dissolució, s'han abocat a l'ampolla.
6. Agitació: Un cop els tubs s'han omplert, es posen a agitar durant 24 hores. En els experiments de 450 mL amb ampolles s'ha augmentat el temps fins a 72 hores. L'agitador utilitzat en cada experiment depèn del volum de cada experiment. Els agitadors es poden veure a la *figura 5.6*.
7. Centrifugació: Durant 4 minuts a 4000 rpm de les mostres de 50 mL per separar el líquid del sòlid. Els experiments de més volum no s'han centrifugat i s'han filtrat directament.
8. Filtració: El líquid es filtra mitjançant una xeringa amb filtre de 0,2 µm acoblat a la punta.
9. Acidificació: S'afegeixen dues gotes d'àcid nítric 2% per tal d'acidificar la mostra abans del anàlisi amb ICP-MS.
10. Anàlisi de l'arsènic amb ICP-MS.

6.1.1. Procediment per l'activació i neteja de la resina Lewatit FO 36

Com recomana el proveïdor de Lewatit FO 36, la resina s'ha de condicionar amb una dissolució de pH=4. En el nostre cas, només es va realitzar un cop aquest procediment ja que es van activar 5 grams de la resina, quantitat que va ser suficients per realitzar tots els experiments. El procediment seguit va ser el següent:

- Es pesen 5 grams de la resina Lewatit FO 36 en un tub Falcon.
- S'afegeix al tub 50 ml d'una dissolució aquosa de pH=4 preparada amb HCl i es deixa agitant durant dues hores.
- Un cop ha passat el temps es separa el líquid del sòlid i ens quedem amb el sòlid. Seguidament, s'afegeixen 50 ml d'aigua desionitzada i es deixa agitant durant 15 minuts per netejar la resina.
- Es torna a separar el líquid del sòlid i la resina es deixa assecant-se a l'estufa durant 12 hores a 60 °C.

6.2. Experiments específics per a l'adsorció d'arsènic

A continuació es mostra la *taula 6.1* amb els experiments realitzats per estudiar l'adsorció d'arsènic, on es mostren les concentracions de partida de la dissolució d'arsènic, el volum utilitzat, el tipus d'adsorbent, la quantitat de sòlid i el temps de reacció per cada experiment. Tots els experiments han sigut replicat dues vegades amb les mateixes condicions que es mostren a la *taula 6.1* i els resultats de cada experiment es pot veure a l'*annex C*.

Sòlid	[As] ₀ (µg/L)	volum (mL)	Temps (h)	massa (mg)
Bayoxide	171.12	50	24	5
				10
				25
	495.49	450	72	10
				20
				30
				42
Lewatit	194.88	50	24	5
				10
				25
	491.76	450	72	10
				20
				30
				42

Taula 6.1 Condicions dels experiments per l'adsorció d'arsènic sense competències

Com es pot veure a la *taula 6.1*, en els experiments on es va utilitzar un volum de dissolució de 50 mL es van preparar dissolucions amb una concentració entorn de 200 µg/L i on es va utilitzar 450 mL la concentració d'arsènic es volia que fos entorn de 500 µg/L. Es va considerar augmentar el volum i la concentració perquè l'adsorció era tan bona que amb volums petits s'havia de treballar amb quantitats

de sòlid molt petites, que dificultaven el procediment i augmentaven les probabilitats d'error en la pesada de l'adsorbent ja que la precisió de la balança analítica és de 0.001 g.

El rang de concentracions d'arsènic estudiat en aquest projecte va des d'una concentració de 0.5 g As/L en els experiments amb 50 mL i 25 mg d'adsorbent fins a una concentració de 0.022 g As/L en els experiments de 450 mL i 10 mg d'adsorbent.

6.2.1. Procediment i experiments específics amb competència de sulfats

Els adsorbents en què el seu grup funcional és l'oxi-hidroxid de ferro presenten una alta afinitat per als oxoanions com poden ser els arseniats, els fosfats o els sulfats. Per aquest motiu, per avaluar la competitivitat en l'adsorció d'arsènic es va utilitzar una dissolució que també contenia sulfats. Com es pot veure a l'*annex B*, la quantitat de fosfats a l'aigua freàtica és molt petita (0.7 mg/L) comparada amb la concentració de sulfats (155.8 mg/L).

En aquest cas, per preparar la dissolució també es va utilitzar 237 mg de Na_2SO_4 per obtenir una dissolució de 1 litre amb una concentració de 160 mg/L de sulfats i 200 µg/L d'As. Es va escollir aquesta concentració de sulfats perquè es un valor semblant a la concentració mitjana que hi ha a l'aigua subterrània (veure taules 3.1 i 3.2).

Després de la preparació de la dissolució tots els experiments segueixen el procediment descrit en l'apartat 6.1 *Procediment experimental general per l'adsorció d'arsènic*. En la següent taula 6.2 es mostren les condicions dels experiments realitzats per avaluar la competitivitat de l'adsorció d'arsènic amb sulfats. Tots els experiments van ser replicats amb les mateixes condicions:

sòlid	[As] ₀ (µg/L)	[SO ₄ ⁻²] (mg/L)	Volum (mL)	temps (h)	massa (mg)
Bayoxide	199.88	153	50	24	5
					10
					15
					25
					30
					35
Lewatit	189.52	155	50	24	5
					10
					15
					25
					30
					35

Taula 6.2 Experiments d'adsorció d'arsènic amb competència de sulfats

6.2.2. Procediment i experiments específics amb l'aigua freàtica

En aquest projecte s'ha utilitzat l'aigua extreta del pou per estudiar possibles competències de l'adsorció d'arsènic amb Bayoxide en presència dels elements que hi ha presents a l'aigua freàtica, com poden ser altres cations o oxoanions, i veure la diferència de resultats sense competències o amb sulfats. El procediment segueixen els mateixos passos descrits a l'aparat 6.1 *Procediment experimental general per l'adsorció d'arsènic*, però en aquest cas, no es va utilitzar aigua desmineralitzada per preparar la dissolució sinó directament l'aigua freàtica extreta del pou. Per tant, es prepara una dissolució de 200 µg/L d'arsènic amb l'aigua freàtica, que ja conté arsènic, fet que provoca que la concentració del contaminant a la dissolució augmenti per sobre d'aquest valor.

Les condicions inicials i el temps dels experiments es poden veure a la següent *taula 6.3*:

Sòlid	[As] ₀ (µg/L)	Volum (mL)	Temps (h)	massa (mg)
Bayoxide	213.13	50	24	10
				15
				20

Taula 6.3 Experiments amb aigua freàtica

6.3. Procediment experimental per a l'adsorció de manganès

El procediment seguit per estudiar l'adsorció de manganès va ser similar al descrit en l'apartat 6.1 *Procediment experimental general per l'adsorció d'arsènic*, amb les úniques diferències que en aquest cas, es va utilitzar una dissolució patró de 1000 mg/l de manganès per preparar les dissolucions i es va haver d'afegir hidròxid de sodi per augmentar la basicitat de la dissolució fins a un pH entre 7 i 8, que és la recomanada pel fabricant. Les dissolucions preparades tenien una concentració de 1000 µg/L i els resultats d'aquests experiments es poden veure als *annexos D*. En aquest cas, també es van realitzar experiments amb un volum de 200 mL.

6.3.1. Procediment experimental per a la neteja i activació de la pirolusita

Com en el cas del Lewatit FO 36, la pirolusita també s'ha d'activar abans de realitzar els experiments. Per activar la pirolusita es van pesar 2 grams de l'adsorbent i es van afegir 5 mL de hipoclorit de sodi al 10% i 5 mL d'aigua per disminuir la concentració d'hipoclorits fins el 5%. Es deixa agitant durant 1 hora en un tub Falcon i seguidament es separa el líquid del sòlid. A continuació, s'afegeixen 25 mL d'aigua i es deixa agitant durant 30 minuts. Finalment, passats els 30 minuts, es separa el líquid del sòlid i es deixa assecant la pirolusita durant 12 hores a 60 °C a l'estufa.

En aquesta part del projecte, es va cometre l'error de no activar la pirolusita en els primers experiments realitzats amb pirolusita perquè no es disposava de les especificacions del fabricant en aquell moment. Tot i així, ha resultat interessant mostrar aquest experiments i resultats per poder veure la diferència d'adsorció amb l'adsorbent activat o sense activar.

6.3.2. Experiments específics per l'adsorció de manganès

A la següent *taula 6.4* es poden veure els experiments realitzats per a l'estudi de l'adsorció de manganès, les quantitats de sòlid utilitzat en cada experiment, si el sòlid havia estat activat prèviament, el volum utilitzat de dissolució i els temps d'adsorció:

Sòlid	[Mn] ₀ (µg/L)	volum (mL)	temps adsorció	pH	massa (mg)
Pirolusita sense activar	729.77	50	24 h	7,1	100
					200
					500
					1000
Pirolusita	770,81	50	24 h	7,5	50
					100
					200
	993.27	200	72 h	7,7	50
					100
					150

Taula 6.4 Experiments per l'adsorció de manganès

Es pot observar que les concentracions inicials de les dissolucions son entorn a 1000 µg/L que era la concentració que es volia obtenir de partida.

6.4. Procediment experimental per lixiviacions

Alguns dels adsorbents utilitzats en aquest projecte contenen en si mateix l'element contaminant que es vol eliminar. Aquest és el cas del Bayoxide i de la pirolusita que contenen respectivament arsènic i òxid de manganès.

Per aquest motiu és convenient estudiar el fenomen de lixiviació i determinar si partícules d'arsènic del Bayoxide o partícules de manganès de la pirolusita es dissolen en contacte amb l'aigua i poden perjudicar els objectius proposats.

En aquest cas, el procediment experimental es basa en pesar la quantitat de sòlid necessària en un tub Falcon, afegir 50 mL d'aigua i deixar-ho agitant durant 24 hores. A continuació, es centrifuga i es separa amb la xeringa i el filtre acoblat a la punta per tal d'analitzar la mosta i determinar si el metall està present en l'aigua, i per tant, determinar si el sòlid ha lixiviat.

Per al Bayoxide es va realitzar l'experiment amb 25 mg del sòlid i 50 mL d'aigua, per la pirolusita es va utilitzar 1 gram de pirolusita en 50 mL d'aigua.

7. Resultats experimentals i discussió

7.1. Resultats de lixiviacions

Primer de tot és important determinar si es pot donar el fenomen de lixiviació en algun dels dos adsorbents que contenen l'element que han d'eliminar i que pugui perjudicar els objectius del projecte.

A la *taula 7.1* es poden veure els resultats dels experiments de lixiviació amb pirolusita i amb Bayoxide. On $[C]_f$ és la concentració final de cada contaminant en l'aigua, arsènic pel Bayoxide i manganès per la pirolusita:

Sòlid	massa (g)	$[C]_f$ ($\mu\text{g/L}$)	Volum aigua (ml)
Bayoxide	0.025	0.00	50
Pirolusita	1	1.55	50

Taula 7.1 Resultats de les lixiviacions

Com es pot veure, en el cas del Bayoxide no s'ha detectat arsènic a l'aigua amb l'ICP-MS i es pot considerar que el sòlid no ha lixiviat.

En canvi, el manganès sí que està present a l'aigua (tot i que en una concentració molt petita de 1.55 $\mu\text{g/L}$), i per tant, hi ha hagut una petita quantitat d'òxid de manganès que s'ha dissolt en contacte amb l'aigua durant 24 hores. Tenint en compte la concentració tan baixa de manganès obtinguda, comparant-la amb les utilitzades en aquest projecte i la de l'aigua freàtica que està al voltant de 258 $\mu\text{g/L}$, i a més a més, que la quantitat de pirolusita utilitzada és igual a la més gran utilitzada en els experiments d'adsorció, es considera que el fenomen de lixiviació del manganès no té un efecte important en els resultats obtinguts i es considera negligible.

7.2. Adsorció d'arsènic

7.2.1. Adsorció d'arsènic sense interferències

A la següent *figura 7.1* es poden veure els resultats obtinguts per l'adsorció d'arsènic sense interferències a les condicions mostrades a la *taula 6.1*. Tots els resultats experimentals de l'adsorció d'arsènic es poden veure a l'*annex C*.

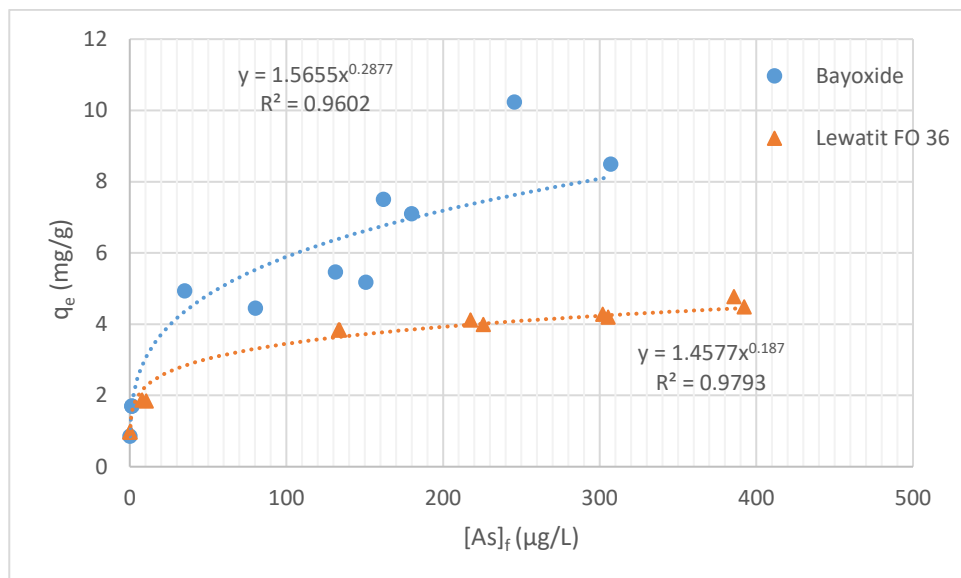


Figura 7.1 Resultats obtinguts per l'adsorció d'arsènic

Com es pot veure, el Bayoxide presenta una major adsorció d'arsènic respecte el Lewatit FO 36 quant més elevada és la concentració d'arsènic en dissolucions amb aigua desmineralitzada sense cap tipus d'interferència. Tot i així, els valors de q_e a una concentració d'arsènic al voltant del de les aigües freàtiques (11,7 μg/L d'arsènic) semblen que son bastants similars, a prop de 2 mg As/g. Per tant, amb els resultats obtinguts, no es pot considerar que cap adsorbent sigui el millor a les concentracions d'arsènic de l'aigua freàtica.

En la figura 7.1 es mostra també l'ajust dels resultats experimentals amb l'equació de la isoterma de Freundlich (equació 4.3). L'ajust amb la isoterma de Langmuir es pot observar a la següent figura 7.2, on s'han ajustat els resultats experimentals amb l'equació obtinguda a partir de la linealització de la isoterma de Langmuir (equació 4.6):

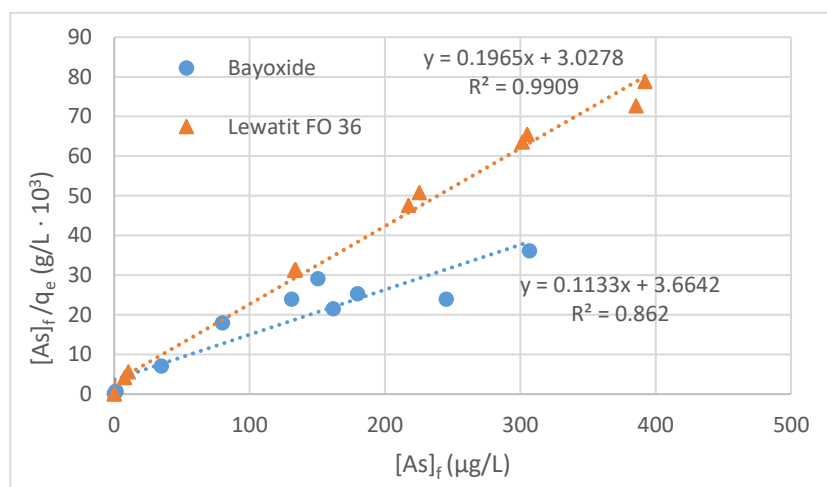


Figura 7.2 Ajust de la isoterma de Langmuir sense competències

Els punts experimentals pel Bayoxide s'ajusten millor amb una isoterma de Freundlich, en el cas del Lewatit, s'ajusten millor a una isoterma de Langmuir.

7.2.2. Adsorció d'arsènic amb sulfats

Els resultats experimentals de l'adsorció d'arsènic amb una dissolució d'aigua desmineralitzada amb sulfats a les condicions mostrades a la *taula 6.2*, es poden veure a la *figura 7.3*. Com en el cas anterior, també s'ajusten els resultats experimentals a una isoterma de Freundlich:

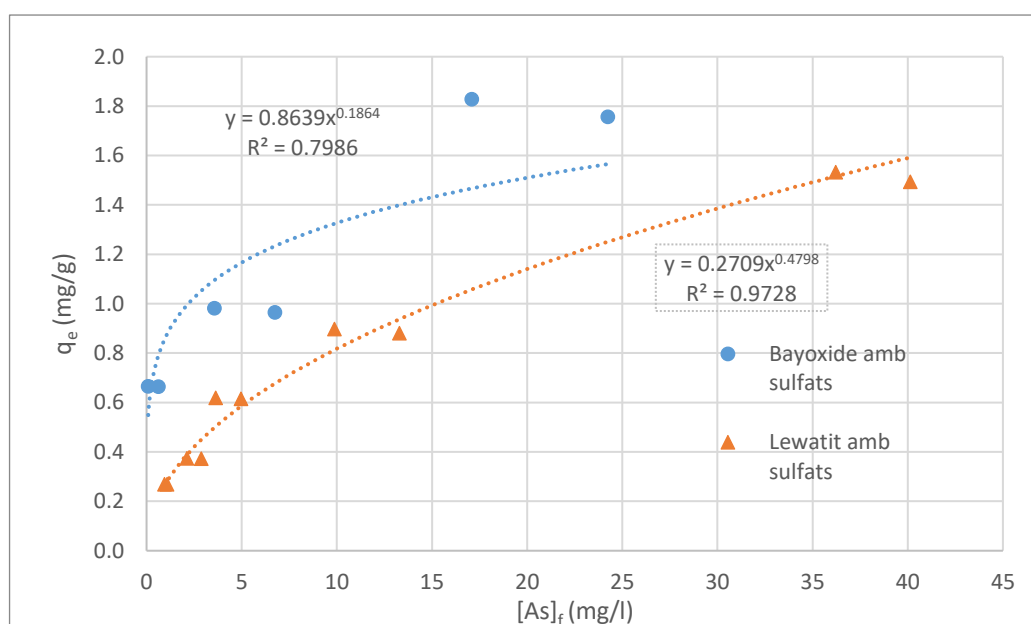


Figura 7.3 Adsorció d'arsènic amb interferència de sulfats

En la *figura 7.3* es pot observar com les concentracions finals són més properes als 11,7 µg/L d'arsènic que és la concentració on volem obtenir el valor de q_e per tal de dissenyar la columna d'adsorció. Encara que en el cas del Bayoxide, la concentració més propera és de 6 µg/l, sembla que presenta una major adsorció d'arsènic que el Lewatit FO 36 en valors al voltant de 11,7 µg/L.

A la següent *figura 7.4* es mostra l'ajust dels punts experimentals per la linealització de la isoterma de Langmuir on es pot veure que l'ajust és considerablement millor que l'ajust per Freundlich per els dos adsorbents.

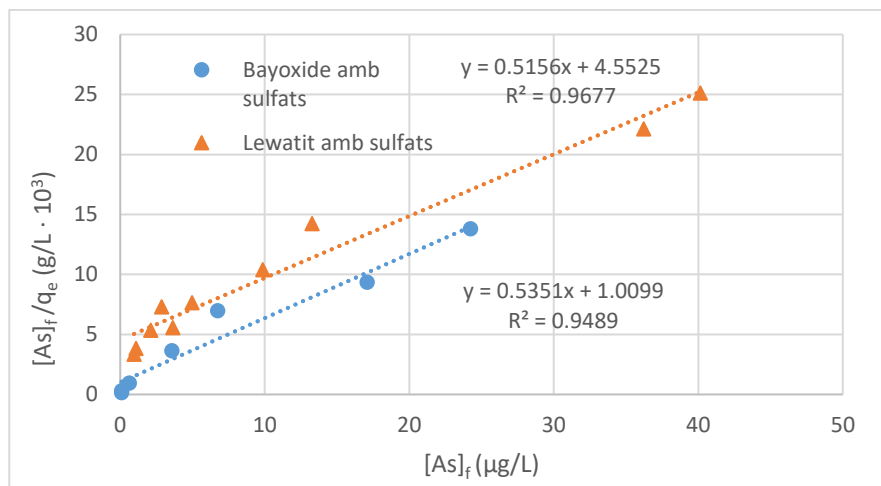


Figura 7.4 Ajust de la isoterma de Langmuir amb competències

Els resultats de la *figura 7.3* mostren una considerable reducció de l'adsorció d'arsenic en presència de sulfats pels dos adsorbents estudiats. Per tal poder comparar la reducció en l'adsorció de cada sòlid es representa a la següent figura els resultats obtinguts per l'adsorció de Lewatit FO 36 sense i amb interferències:

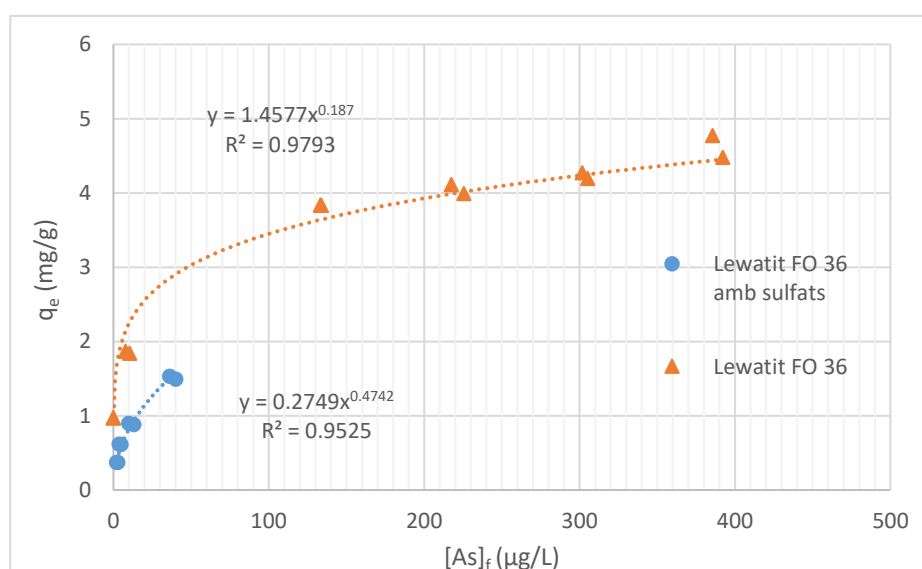


Figura 7.5 Resultats de l'adsorció d'arsenic amb Lewatit FO 36

Com es pot observar a l'anterior *figura 7.5*, a una concentració al voltant de $10 \mu\text{g/L}$ d'arsenic, la constant d'adsorció del Lewatit FO 36 és aproximadament de $2 \text{ mg d'arsenic per cada gram d'adsorbent}$ quan no hi ha cap tipus d'interferència a la dissolució. En canvi, quan la dissolució conté sulfats l'adsorció es redueix a la meitat ($1 \text{ mg As/g adsorbent}$) o una mica menys.

Interpretant els resultats anteriors, es pot considerar que els sulfats també s'adsorbeixen al grup funcional oxi-hidroxid de ferro i que interfereixen en l'adsorció d'arsènic. Com que l'aigua freàtica, conté sulfats a concentracions variables però similars als experiments realitzats, es pot suposar que l'adsorció que poden presentar el Lewatit i el Bayoxide a la planta pilot pot ser més similar a la obtinguda en aquests experiments que a la obtinguda amb dissolucions pures d'arsènic.

7.2.3. Resultats d'adsorció d'arsènic amb aigua freàtica

A la figura 7.6 es mostren tots els resultats experimentals obtinguts amb l'adsorbent Bayoxide, per tal de poder comparar l'adsorció d'arsènic sense interferències, utilitzant una dissolució amb sulfats i utilitzant l'aigua freàtica sense cap tractament previ.

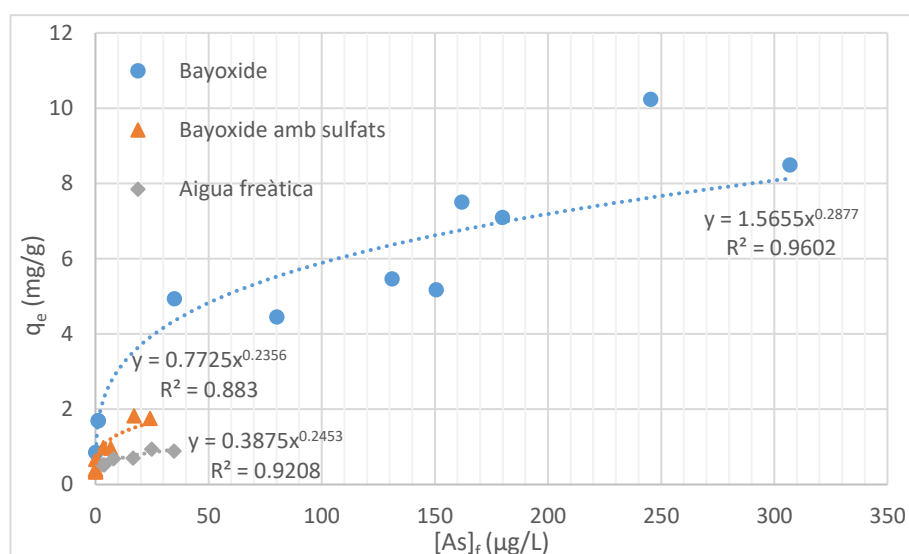


Figura 7.6 Resultats de l'adsorció d'arsènic amb Bayoxide

Com es pot veure, l'adsorció d'arsènic es va reduint a mesura que hi ha més elements presents a l'aigua que es vulgui tractar, ja que hi ha més elements que poden també ser adsorbits, impeding o dificultant l'adsorció d'arsènic.

Aquesta comparació dels resultats obtinguts resulta molt interessant analitzar-la, ja que els experiments sense competències mostren la màxima adsorció d'arsènic que pot haver-hi utilitzant el Bayoxide com adsorbent perquè la dissolució de fons és aigua desmineralitzada sense cap tipus d'element que pugui interferir o competir en l'adsorció. Cal matisar que a la planta pilot per al tractament d'aigua freàtica és d'esperar que la capacitat d'adsorció sigui superior als experiments realitzats en aquest TFM amb l'aigua freàtica, ja que aquesta aigua, quan arribi a la columna d'adsorció d'arsènic, ja haurà passat per altres unitats d'eliminació de contaminants, com el filtre de pirolusita, de carbó actiu o de "turbidex" que hauran eliminat prèviament elements presents a l'aigua.

Tot aquest anàlisis ens permet dir que l'adsorció a la columna de la planta pilot ha d'estar compresa entre la isoterma obtinguda amb aigua freàtica i la isoterma obtinguda amb aigua desmineralitzada.

A la *figura 7.7* es mostra l'ajust dels punts experimentals obtinguts amb l'aigua freàtica:

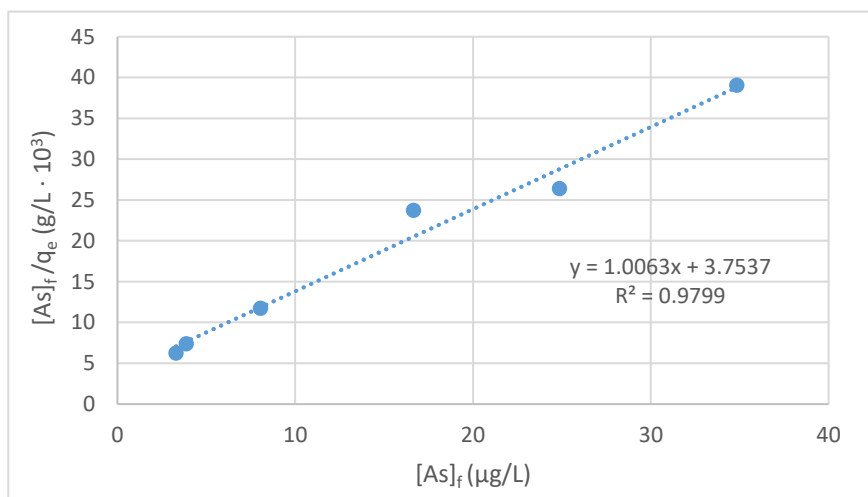


Figura 7.7 Ajust de la isoterma de Langmuir amb aigua freàtica

7.2.4. Càlcul de la capacitat d'adsorció d'arsènic

En aquest apartat es calcula la capacitat d'adsorció d'arsènic del Bayoxide i del Lewatit, a partir de l'ajust realitzat amb les isoterms de Freundlich i Langmuir (*equacions 4.3 i 4.5 respectivament*), en totes les condicions estudiades experimentalment. La capacitat d'adsorció s'ha calculat per una concentració d'arsènic igual a la concentració mitjana d'arsènic a l'aigua freàtica (11,7 µg/L).

A la següent *taula 7.2* es poden veure els resultats obtinguts, on cal recordar que per calcular la capacitat d'adsorció amb les isoterms la concentració ha de tindre unitats de µg/L. També es mostren els paràmetres corresponents de cadascuna de les isoterms i seu el coeficient de determinació R²:

Adsorbent	isoterma	condicions	paràmetres	Coeficient	q_{eq} (mg/g)
Bayoxide	Freundlich	As sol	$K_F = 1.566$	$R^2 = 0.9602$	3.18
			$n = 3.476$		
	Langmuir	As sol	$q_{max} = 8.83$	$R^2 = 0.8620$	2.33
			$b = 0.031$		
Lewatit	Freundlich	As sol	$K_F = 1.458$	$R^2 = 0.9793$	2.31
			$n = 5.347$		
	Langmuir	As sol	$q_{max} = 5.09$	$R^2 = 0.9909$	2.21
			$b = 0.066$		
Bayoxide	Freundlich	As amb sulfats	$K_F = 0.789$	$R^2 = 0.8825$	1.39
			$n = 4.244$		
	Langmuir	As amb sulfats	$q_{max} = 1.94$	$R^2 = 0.9489$	1.10
			$b = 0.112$		
Lewatit	Freundlich	As amb sulfats	$K_F = 0.275$	$R^2 = 0.9525$	0.88
			$n = 2.109$		
	Langmuir	As amb sulfats	$q_{max} = 1.8$	$R^2 = 0.9677$	0.94
			$b = 0.093$		
Bayoxide	Freundlich	Aigua real	$K_F = 0.387$	$R^2 = 0.9208$	0.71
			$n = 4.078$		
	Langmuir	Aigua real	$q_{max} = 0.994$	$R^2 = 0.9799$	0.75
			$b = 0.265$		

Taula 7.2 Càlcul de la capacitat d'adsorció d'arsènic amb les isoterms de Freundlich i Langmuir en totes les condicions estudiades experimentalment

La taula 7.2 mostra com disminueix la capacitat d'adsorció (q_{eq}) a mesura que hi ha més elements presents a la dissolució que interfereixen en l'adsorció d'arsènic. Quan en la dissolució només hi ha presència d'arsènic, la capacitat d'adsorció calculada amb les dues isoterms ha estat més gran de 2 mg/g per els dos adsorbents. En canvi, quan en la dissolució hi ha presència de sulfats, aquests interfereixen en l'adsorció d'arsènic disminuint la capacitat d'adsorció fins a valors pròxims a 1 mg/g. També es pot observar en la taula anterior, que la capacitat d'adsorció del Bayoxide és més alta que la del Lewatit en tots els casos, per aquest motiu es va decidir realitzar l'experiment d'aigua freàtica amb l'adsorbent Bayoxide i calcular el temps de ruptura de la columna tenint en compte que l'adsorbent és el Bayoxide E33.

En els experiments amb aigua freàtica real, l'adsorció d'arsènic encara disminueix més perquè hi ha presents molts més elements, apart també dels sulfats, que poden interferir en l'adsorció d'arsènic

disminuint la capacitat d'adsorció del Bayoxide fins al valor de 0.75 mg/g, obtingut amb la isoterma de Langmuir.

Aquest és el valor que s'ha escollit per modelitzar la columna d'adsorció ja que l'ajust de la isoterma és molt bo tal com indica el coeficient de determinació R^2 i perquè es considera que en la pitjor de les situacions, on l'aigua freàtica no es tractés prèviament, la capacitat d'adsorció seria similar a aquesta. Cal recordar, que la columna d'adsorció d'arsènic és l'última de la línia 2 de la planta pilot (*figura 3.4*), per tant, quan l'aigua arribi a la columna ja hi hauran molt elements que s'hagin eliminat prèviament i que no interferiran en l'adsorció fent augmentar la capacitat d'adsorció per sobre de 0.75 mg/g. Tot i així, seguirà havent la presència de sulfats que interfereixen en l'eliminació d'arsènic.

7.3. Adsorció de manganès

En aquest apartat es mostren els resultats experimentals obtinguts per l'adsorció de manganès amb pirolusita indicats a la *taula 6.4*. Tots els resultats experimentals es poden veure a l'*annex D*.

A la *figura 7.8* es mostra la isoterma obtinguda pels experiments amb pirolusita activada i amb pirolusita sense activar ajustada a l'equació de Freundlich:

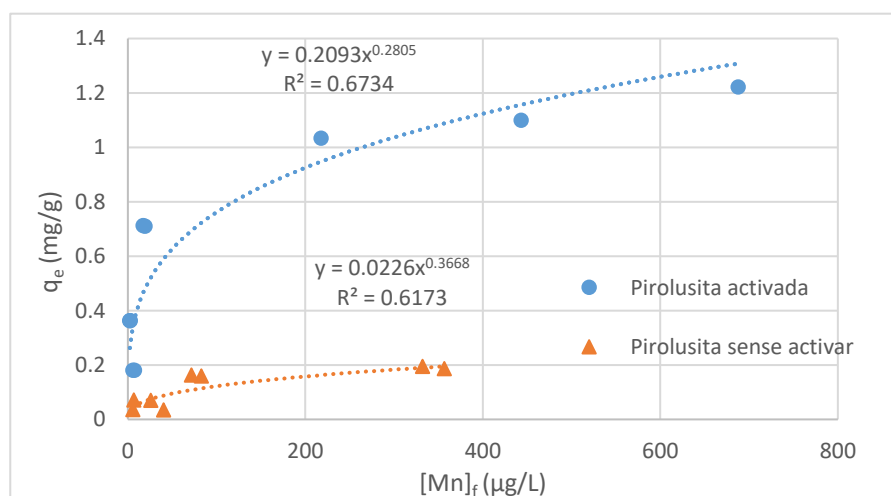


Figura 7.8 Resultats experimentals de l'adsorció de manganès amb pirolusita

Com es pot observar hi ha una gran diferència en els resultats obtinguts quan la pirolusita havia estat prèviament activada o no. En la *figura 7.8* es pot veure que la capacitat d'adsorció de la pirolusita activada a la concentració mitjana de manganès de l'aigua freàtica (250 µg/L) és aproximadament de 1 mg/g. També es pot veure que la isoterma de Freundlich no s'ajusten bé als experiments realitzats amb pirolusita activada i sense activar.

A la *figura 7.9* es mostra l'ajust dels anteriors resultats amb la isoterma de Langmuir linealitzada:

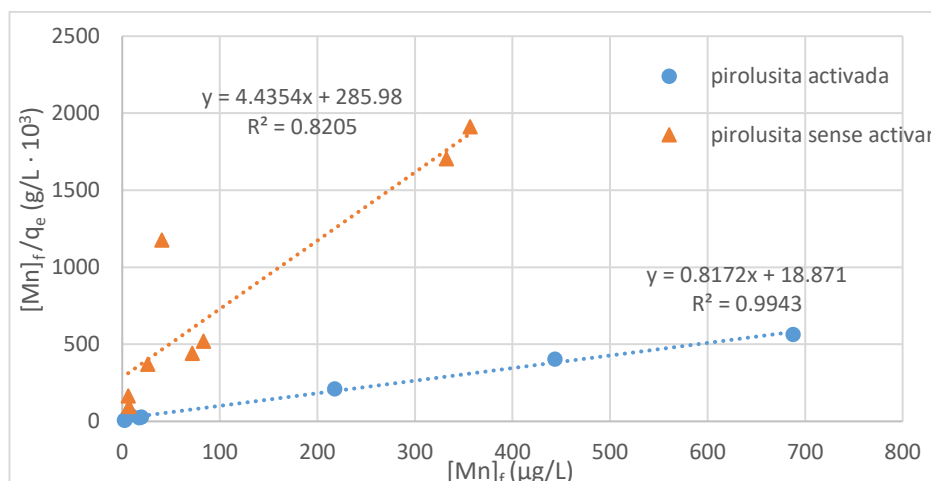


Figura 7.9 Ajust de la isoterma de Langmuir amb pirolusita

En aquest cas la isoterma de Langmuir s'ajusta molt bé als resultats experimentals obtinguts. Els valors dels paràmetres de les dues isoterms es poden veure a la *taula 7.3* del següent apartat.

7.3.1. Càlcul de la capacitat d'adsorció de manganès

En aquest apartat es calcula la capacitat d'adsorció del manganès per la pirolusita activada i sense activar a partir de l'ajust realitzat amb les isoterms de Freundlich i Langmuir (*equacions 4.3 i 4.5 respectivament*). La capacitat d'adsorció de manganès s'ha calculat per una concentració de manganès igual a la concentració mitjana a l'aigua freàtica (258 µg/L):

Adsorbent	isoterma	condicions	paràmetres	Coeficient	q_{eq} (mg/g)
Pirolusita sense activar	Freundlich	Mn sol	$K_F = 0.0226$ $n = 2.726$	$R^2 = 0.6173$	0.17
	Langmuir	Mn sol	$q_{max} = 0.225$ $b = 0.016$	$R^2 = 0.8205$	0.22
Pirolusita activada	Freundlich	Mn sol	$K_F = 0.2093$ $n = 3.565$	$R^2 = 0.6734$	0.99
	Langmuir	Mn sol	$q_{max} = 1.224$ $b = 0.043$	$R^2 = 0.9943$	1.22

Taula 7.3 Càlcul de la capacitat d'adsorció del manganès amb les isoterms de Freundlich i Langmuir

A la taula anterior es pot veure la gran diferència de capacitat d'adsorció a l'hora d'utilitzar com adsorbent la pirolusita activada i la pirolusita sense activar. Per tant, es imprescindible per al bon rendiment de la columna que la pirolusita sigui activada prèviament ja que augmenta la capacitat d'adsorció més de 5 vegades respecte de la pirolusita sense activar.

També es pot observar a la taula anterior que l'ajust de Langmuir és molt millor que l'ajust de Freundlich i per tant, per tal modelitzar la columna d'adsorció del manganès s'ha utilitzat el valor obtingut amb aquesta isoterma per la pirolusita activada, que es de 1.22 mg/g.

8. Disseny columnes d'adsorció

En aquest apartat es calcularan els temps de ruptura de les columnes d'adsorció coneixent les capacitats d'adsorció en l'equilibri, el cabal d'aigua a tractar, la concentració inicial de cada contaminant i les dimensions de cadascuna de les columnes.

8.1. Disseny columna d'arsènic

Com es pot veure a la *figura 3.3* les dimensions de la columna d'adsorció son 411 mm de diàmetre i 1893 mm d'altura. En aquest cas, com ja s'ha comentat anteriorment, la concentració inicial d'arsènic es suposarà igual a la concentració mitjana obtinguda en les campanyes de mostreig que és igual a 11.7 µg/L. El cabal d'aigua a tractar serà de 1 m³/h i la capacitat d'adsorció utilitzada és l'obtinguda experimentalment amb l'aigua freàtica i amb l'equació de Langmuir ($q_{eq} = 0.75$ mg/g) perquè té una major correlació que l'obtinguda amb la isoterma de Freundlich. Per tant, per resoldre l'equació 4.9 i calcular el temps de ruptura necessitem saber primer la massa de Bayoxide que hi haurà a la columna.

Sabent les dimensions de la columna (Ø 411 x 1893 mm) podem saber el seu volum utilitzant l'equació del volum d'un cilindre. En aquest cas, es considera que la porositat de la columna és del 40%. Per tant, el volum de columna on hi haurà sòlid és el següent:

$$V = 0.6 \cdot \pi \cdot \frac{D^2}{4} H = 0.6 \cdot \pi \cdot \frac{0.411^2}{4} \cdot 1.893 \simeq 0.15 \text{ m}^3 = 150 \text{ L} \quad (\text{Eq. 8.1})$$

La massa d'adsorbent es pot calcular utilitzant la densitat del Bayoxide que és de 460 g/dm³ (*Annexos A*) i sabent el volum de la columna plena. A més a més, 15 kg del total de sòlid han de ser de grava a l'inici de la columna per fer que el flux circuli correctament a través del llit. Es suposa que la densitat de la grava és igual a la densitat del Bayoxide:

$$m = \rho V = 460 \cdot 167 = 69315 \text{ g} = 69.32 \text{ kg} - 15 \text{ kg grava} \\ = 54.32 \text{ kg Bayoxide} \quad (\text{Eq. 8.2})$$

Per tant, el temps de ruptura es pot calcular resolent l'equació 4.9 amb C_b igual a 0:

$$t_b = \frac{q_{eq} \cdot m}{Q \cdot C_o} = \frac{0.75 \text{ mg/g} \cdot 54320 \text{ g}}{1000 \frac{\text{l}}{\text{h}} \cdot 0.0117 \text{ mg/l}} \simeq 3482 \text{ h} \simeq 145 \text{ dies} \quad (\text{Eq. 4.9})$$

Com es pot veure el temps de ruptura serà aproximadament 145 dies.

Finalment, es calcula el temps de residència de la columna d'adsorció seguint l'equació 4.10. El volum mort de la columna suposant una porositat de la columna del 40%, es pot calcular de la següent manera:

$$V_{mort} = 0.4 \cdot V_{TOT} = 0.4 \cdot \pi \cdot \frac{0.411^2}{4} \cdot 1.893 \approx 0.1 \text{ m}^3 \quad (\text{Eq. 8.3})$$

Per tant, el temps de residència a la columna d'adsorció d'arsènic serà:

$$\tau = \frac{V_{mort}}{Q} = \frac{0.1 \text{ m}^3}{1 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}} = 0.1 \text{ h} = 6 \text{ minuts} \quad (\text{Eq. 4.10})$$

8.2. Disseny columna de manganès

En aquest apartat es calcula el temps de ruptura per la columna d'eliminació de manganès amb pirolusita. Cal recordar que aquesta columna en el projecte real a escala pilot serveix per eliminar manganès i ferro, i que la columna ha estat dimensionada per eliminar els dos components. En aquest projecte només s'ha estudiat l'eliminació de manganès, per tant, el temps de ruptura que calculem considerant les dimensions del projecte real seran superior als temps de ruptura que obtindríem si consideréssim que també s'adsorbeix ferro.

En aquest cas, es coneix la quantitat de pirolusita que s'utilitzarà en la columna d'adsorció (dada proporcionada per l'empresa *Hidroglobal Water Solutions S.A*) i serà igual a 325 kg de pirolusita. Per tant, resolent l'equació 4.9 podem conèixer el temps de ruptura, suposant que la C_o de manganès és igual a la concentració mitjana obtinguda en les 6 campanyes de mostreig que és 258 µg/l:

$$t_b = \frac{q_{eq} \cdot m}{Q \cdot C_o} = \frac{1.22 \text{ mg/g} \cdot 325000 \text{ g}}{1000 \frac{\text{l}}{\text{h}} \cdot 0.258 \text{ mg/l}} \approx 1536.8 \text{ h} \approx 64 \text{ dies} \quad (\text{Eq. 4.9})$$

Com es pot veure, el temps de ruptura de la columna d'adsorció, sense considerar el ferro, serà igual a 64 dies.

Com a l'apartat anterior, es calcula el temps de residència de la columna suposant una porositat del 40%:

$$\tau = \frac{V_{mort}}{Q} = \frac{0.4 \pi \frac{0.555^2}{4} \cdot 1.968}{1 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}} \approx 0.19 \text{ h} = 11 \text{ minuts i 24 segons} \quad (\text{Eq. 4.10})$$

9. Impacte mediambiental

En aquest apartat s'explica l'impacte mediambiental que pot tindre aquest projecte experimental i com es redueix. Principalment hi ha tres possibles fonts de contaminació diferents en aquest projecte: les dissolucions utilitzades, els materials de laboratori utilitzats i els adsorbents.

No s'ha tingut en consideració l'impacte ambiental de l'energia elèctrica consumida, la qual emet grans quantitats de CO₂, SO₂, NO_x en la seva producció per combustió.

Cal recordar que l'objectiu d'aquest projecte, per si mateix, suposa una millora ambiental perquè s'eliminen contaminants de l'aigua freàtica i perquè l'aigua que actualment es bombeja a la EDAR s'aprofitarà com a recurs per a usos industrials, reduint, així també, el volum d'aigua tractat a la EDAR.

9.1. Dissolucions utilitzades

En aquest projecte la dissolució d'arsènic és el reactiu utilitzat més contaminant i tòxic del projecte que, a més a més, presenta una elevada concentració de 1000 mg/l. Cal recordar que aquesta dissolució patró només es va utilitzar un cop i que les dissolucions preparades en els experiments contenen una concentració màxima d'As de 0,5 mg/l. Totes les dissolucions que contenen arsènic van ser correctament abocades a un recipient de plàstic específic per dissolucions amb metalls pesants que, posteriorment la UPC ha gestionat com a residu.

Les dissolucions que contenen manganès també van ser emmagatzemades en el mateix recipient que les dissolucions d'arsènic i van ser gestionades per la Universitat.

9.2. Adsorbents utilitzats

Els adsorbents utilitzats en el projecte són sòlids amb molt poca reactivitat formats per òxids que no presenten un gran risc al medi ambient. De totes formes, els adsorbents sòlids s'han de gestionar per reduir l'impacte mediambiental i també per poder reutilitzar els adsorbents si fos possible. En aquest cas, quan el sòlid és separat de la mostra, aquest es llença a un dipòsit específic pels sòlids contaminats que també gestiona la UPC.

9.3. Materials de laboratori

Els materials de la laboratori d'un sol ús utilitzats al llarg del projecte com poden ser guants, xeringues, tubs o filtres entre d'altres, s'han gestionat de manera diferent depenent de la seva naturalesa. Els

materials de vidre tenien un dipòsit específic per llençar-los i els materials de plàstic, que han sigut els més utilitzats, tenien un altre contenidor.

Conclusions

S'ha estudiat l'adsorció d'arsènic i manganès presents a l'aigua freàtica provinent del riu Besòs, utilitzant dos sòlids per a l'eliminació d'arsènic i utilitzant la pirolusita per a l'eliminació de manganès.

En el cas de l'arsènic s'ha demostrat que l'adsorbent Bayoxide E33 presenta una major adsorció que el Lewatit FO 36, comparant les isoterms dels dos sòlids, tant en solució pura com en presència de sulfats.

També s'ha observat la disminució de l'adsorció d'arsènic quan hi ha presència de sulfats i quan hi ha tots els elements presents de l'aigua freàtica comparant-la amb l'adsorció de la solució pura.

En el cas del manganès s'ha demostrat que l'activació de la pirolusita és clau per aconseguir una bona adsorció.

A partir de les capacitats d'adsorció del Bayoxide que tindria lloc en l'aigua freàtica amb $11,7 \mu\text{g/l}$ d'As s'ha calculat que la $q_{\text{eq}} = 0.75 \text{ mg As/g Bayoxide}$. En el cas del manganès, s'ha calculat la capacitat d'adsorció en una solució pura sense competències i amb una concentració similar a la de l'aigua freàtica $258 \mu\text{g/l}$, obtenint una $q_{\text{eq}} = 1.22 \text{ mg Mn/g pirolusita}$.

Amb aquest dos valor s'han dissenyat les columnes d'adsorció, obtenint un temps de ruptura aproximadament de 145 dies per la columna d'adsorció d'arsènic i 64 dies per la columna d'eliminació de manganès.

Anàlisi Econòmica

En aquest apartat es descriu el cost derivat de realitzar el present projecte experimental. Aquesta anàlisi econòmica té en compte els costos associats als recursos humans necessaris, als instruments i aparells de laboratori, dels reactius químics emprats i de l'energia elèctrica consumida.

Material i aparells de laboratori

Per realitzar l'anàlisi econòmica es distingeixen dos classes de materials i aparells de laboratori: el material de laboratori d'un sol ús i els aparells que es poden tornar a utilitzar i són amortitzables.

Per els aparells que es poden tornar a utilitzar es calcula el seu cost tenint en compte la seva amortització (*equació E.1*). En aquest cas es considera que el temps de vida útil és de 10 anys i que la duració del projecte ha estat de 4 mesos.

$$\text{Cost amortització} = \frac{\sum \text{Cost total}}{\text{Temps de vida}} \cdot \text{Duració projecte} \quad (\text{Eq. E.1})$$

Material utilitzat d'un sol ús			
Concepte	Cost unitari (€/u)	Quantitat	Total (€)
Filtres 0,22 µm	0.5	100	50
Puntes pipetes	0.2	20	4
Xeringues	0.25	100	25
Tubs Falcon	0.2	100	20
Guants	0.045	30	1.35
Matràs 0,5 L	5	1	5
Matràs 1 L	15	1	15
Matràs 2 L	25	1	25
Micropipeta 1 ml	75	1	75
Micropipeta 5 ml	75	1	75
Pipeta 50 ml	5	2	10
Espàtula	3	1	3
vas de precipitats	4	4	16
embut	2	1	2
TOTAL			326.35

Taula E.1 Cost del material utilitzat d'un sol ús

Equips amortitzables utilitzats			
Concepte	Cost unitari (€/u)	Quantitat	Total (€)
Balança	2500	1	2500
Agitador gran	3000	1	3000
Agitador petit	1500	1	1500
Assecador	2000	1	2000
Centrifuga	4400	1	4400
pH-mete	450	1	450
TOTAL			13850.00
TOTAL amortitzat			461.66

Taula E.2 Cost dels equips de laboratori amortitzables

Productes químics utilitzats

En aquest cas, com que coneixem els volums i les quantitats utilitzades en els experiments per cada reactiu i el preu seu aproximat, es pot conèixer el cost directe associat a la utilització dels reactius químics. El cost dels adsorbents s'ha negligit perquè el preu està al voltant de 1 o 2 €/kg i s'han utilitzat quantitats de com a màxim 5 grams que suposarien un cost de pocs cèntims.

Cost reactius utilitzats			
Concepte	Cost (€/m o v)	Quantitat	Total (€)
Dis. patró As	70/100 ml	2 ml	1.4
Dis. Patró Mn	25.8/250 ml	2 ml	0.21
N ₂ SO ₄	30/500 g	0,5 g	0.03
NaClO	2 / 1 L	5 ml	0.01
NaOH	40/ 1 L	5 ml	0.2
HNO ₃	25/ 1 L	5 ml	0.13
Aigua des	0.04/ 1 L	20 L	0.8
TOTAL			1.85

Taula E.3 Cost dels reactius utilitzats

Cost de l'energia elèctrica consumida

El cost de l'energia consumida es calcula a partir de la potencia de cada equip i les hores que ha estat funcionant seguint la següent equació:

$$\text{Cost energia elèctrica} = \text{Potència (kW)} * \text{hores} * 0,12 \text{ €/kWh} \quad (\text{Eq. E.2})$$

A la següent *taula E.4* es pot veure el cost d'energia elèctrica de cada concepte.

Recursos elèctrics				
Concepte	Potència (kW)	Quantitat (h)	Consum (kW·h)	Total (€)
Agitadors	0.28	500	140	16.8
Centrifuga	0.44	4	1.76	0.2112
Assecador	0.6	12	7.2	0.864
TOTAL				17.88

Taula E.4 Cost dels recursos elèctrics

En aquest cas no s'ha tingut en consideració el consum elèctric de la llum, per tant, aquest concepte estarà inclòs en el concepte d'altres costos indirectes.

Cost dels recursos humans utilitzats

A continuació es mostra a la *taula E.5* els recursos humans necessaris per realitzar el present projecte.

Recursos humans			
Concepte	Cost unitari (€/h)	Quantitat (h)	Total (€)
Enginyer tècnic	20	250	5000
Tècnic de laboratori	24	64	1536
Responsable laboratori	32	12	384
TOTAL			6920

Taula E.5 Cost dels recursos humans

Per tant el cost total associat al projecte es pot veure en la següent taula. Els costos indirectes són costos de llum, utilització del laboratori i del despatx per redactar el treball i costos de serveis externs, com pot ser l'anàlisi per ICP-MS.

Concepte	Cost (€)
Material utilitzat d'un sol ús	326.35
Equips amortitzables utilitzats	461.66
Reactius utilitzats	1.85
Cost elèctric	17.88
Recursos humans	6920
Costos indirectes	900
TOTAL	8627.74

Taula E.6 Cost total del projecte

Tots els costos dels conceptes son aproximats i variables amb el temps. El cost total de projecte s'ha estimat en aproximadament 8623 € (sense IVA).

Com es pot veure la gran major part dels costos totals son derivats dels recursos humans (80.2%). Un 10.4 % son costos indirectes deguts al costos de la llum o costos de serveis externs com l'anàlisi amb ICP-MS. Un 5.3 % son costos derivats de la utilització d'aparells de laboratori amortitzables i un 3.8% es degut al material de laboratori d'un sol ús. La resta de costos son deguts al cost elèctric i als reactius utilitzats (menys del 0.3% del total).

Bibliografia

Amézquita, H.J.(2010). *Modificación de la capacidad de adsorción de fibras de carbón activado para la eliminación de metales pesados*. (Tesis de maestría), Universidad Autónoma de Nuevo León, Mèxic.

Bricolle, J. (2019). *Disseny d'una planta pilot per avaluar l'ús de l'aigua freàtica del aquífer del Besòs a Sant Adrià del Besòs*. (Treball de fi de grau), Universitat Politècnica de Catalunya (UPC), Barcelona.

Gleick, P. (1998). *"The World's Water 1998/1999. The biennial report on freshwater resources"*. California, Island Press, pp 308.

Jurado, A., Vázquez-Suñé, E. i Pujades, E., (2017). Potential uses of pumped urban groundwater: a case study in Sant Adrià del Besòs (Spain). *Hydrogeology and Environmental Geology*, 25:1745-1758.

Kabay, N., Bundschuh, J., Hendry, B., Bryjak, M., Yoshizuka, K., Bhattacharya, P. i Anac, S. (2017). *The Global Arsenic Problem: Challenges for safe water production*. Volum 2, Londres, Anglaterra, Taylor and Francis, pp 177.

Llamas, M.R. i Custodio, E. (1999). Aguas Subterráneas. *Revista CIDOB d'Afers Internacionals*, Fundació CIDOB Barcelona, Nº. 45-46, pp. 35-57.

Llamas, M.R., Hernández, N. i Martínez, L. (2000). El uso sostenible de las aguas subterráneas. *Usos intensivos de las aguas subterráneas aspectos éticos, tecnológicos y económicos*, Serie A, Nº1, pp 6-10.

Metcalf & Eddy Inc, Asano, T., Burton F., Leverenz, H., Tsuchihashi, R. i Tchobanoglous, G. (2007). *Water Reuse: Issues, Technologies and Applications*. Edición 1, Nova York, Estats Units, McGraw-Hill Education pp, 532-551 Recuperat de: <http://www.amac.md/Biblioteca/data/28/14/10/93.2.pdf> (consultat 3/8/19)

Metcalf & Eddy Inc, Tchobanoglous, G, Burton F. i Stensel, H.D. (2002). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4th Edition, Nova York, Estats Units, McGraw-Hill, ISBN: 7-302-05857-1.

Merck KGaA, (2019), Darmstadt, Germany and/or its affiliates. Recuperat de <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/77036?lang=es®ion=ES> (consultat: 15/8/2019)

Ministerio de Medio Ambiente (MIMAM) (1998). Borrador del Libro Blanco del Agua en España, Secretaría de Estado para Aguas y Costas, Madrid, pp 900 aprox.



Ondiviela M., Vázquez-Suñé E., Nilson J., Carrera J., Sánchez-Vila X. i Casas J. (2005) Effect of intensive pumping of infiltrated water in the Plaça de la Vila parking lot in Sant Adrià del Besòs (Barcelona, Spain). In: Groundwater intensive use, IAH Selected Papers on Hydrogeology 7, IAH, Londres, Anglaterra, Taylor and Francis, pp 261–267.

RD (140/2003) Real Decret, de 7 de febrer de 2003, pel qual s'estableixen els criteris sanitaris de la qualitat de l'aigua de consum humà. BOE 45:7228–7245.

Tekerlekopoulou AG, Vayenas DV (2007). Ammonia, iron and manganese removal from potable water using trickling filters. *Desalination* 210, pp 225–235.

Vázquez-Suñé, E., Carrera, J., Tubau I., Sánchez-Vila X. i Soler A (2010). An approach to identify urban groundwater recharge. *Hydrol Earth Syst Sci* 7(2), pp 2543–2576.

Vázquez-Suñé, X., Sánchez-Vila, J. Carrera (2005). Introductory review of specific factors influencing urban groundwater, an emerging branch of hydrogeology, with reference to Barcelona, Spain, E.. *Hydrogeology Journal Volume: 13* Issue 3.

Vázquez-Suñé, E., Sánchez-Vila, X., Carrera, J., Marizza, M., Arandes, R. i Gutiérrez L.A. (1997). Rising groundwater levels in Barcelona: evolution and effect on urban structures. *Groundwater in the Urban Environment: Problems, Processes and Management*. 17è Congrés de l'associació internacional de hidròlegs , pp 267–272.

Yang, R. T. (1987) *Gas separation by adsorption process, 1st Edition*, Boston, Estats Units, Butterworths.

Annex A

A1. Especificacions dels adsorbents utilitzats

Description

Type	Technical Oxide
Delivery form	Granules
Chemical class	Synthetic iron hydroxide oxide yellow α - FeOOH
CAS-No.	51274-00-1
REACH registration no.	01-2119457554-33-0000

Specified Technical Data

Technical Data	min	max	Test method
Fe ₂ O ₃ Content [%]	70		No. 036 ⁴¹
Bulk Density [g/cm ³]	0.46	0.57	similar to DIN EN ISO 787-11:1995
Specific Surface Area (BET) [m ² /g]	120	200	ISO 9277:2003
Water soluble content [%]		1.0	similar to DIN EN ISO 787-3:2000
Moisture content [%]		20	DIN EN ISO 787-2:1995
Sieve analysis < 0.315 mm [%]		10	No. 039 ⁴¹
Sieve analysis > 2.0 mm [%]		5.0	No. 039 ⁴¹
Trace elements	min	max	Test methods
Al [mg/kg]		350	Atomic spectroscopy
As [mg/kg]		20	Atomic spectroscopy
Ba [mg/kg]		10	Atomic spectroscopy
Cd [mg/kg]		5	Atomic spectroscopy
Co [mg/kg]		100	Atomic spectroscopy
Cr [mg/kg]		250	Atomic spectroscopy
Cu [mg/kg]		100	Atomic spectroscopy
Mn [mg/kg]		3000	Atomic spectroscopy
Ni [mg/kg]		250	Atomic spectroscopy
Pb [mg/kg]		3	Atomic spectroscopy
Zn [mg/kg]		100	Atomic spectroscopy

Figura A.1 Especificacions del adsorbent Bayoxide E33

General Description

Ionic form as shipped	neutral
Functional group	FeO(OH)
Matrix	crosslinked polystyrene
Structure	macroporous
Appearance	brown, opaque

Physical and Chemical Properties

		metric units	
Uniformity Coefficient*		max.	1.1
Mean bead size*		mm	0.34 - 0.38
Share of beads in the range*	Mean bead size +/- 0.05 mm	vol. %	> 90
Bulk density		kg/l	0.765
Density		approx. g/ml	1.25
Specific pressure drop	(15 °C)	approx. kPa*h/m ²	1.97
Bed expansion	(20 °C, per m/h)	approx. vol. %	9.8
Water retention		wt. %	53 - 58
Stability	at pH-range		4 - 14
Storability	of the product	max. years	2
Storability	temperature range	°C	-20 - +40

* Specification values subjected to continuous monitoring.

Figura A.2 Especificacions del adsorbent Lewatit FO 36





<p>Product code: MA0126 Manganese(IV) oxide, synthesis grade</p> <p>MnO₂ M = 86,94 g/mol CAS [1313-13-9] EC number: 215-202-6 Taric code: 2820 10 00 00</p>	 Technical Data Sheet
Synonyms Manganese dioxide, Pyrolusite, Black manganese oxide, Manganese superoxide	
Specifications assay (permanganometric)..... approx . 90 %	
Packaging MA01260500 500 g  MA01261000 1 kg  MA0126005P 5 kg 	
Physical data • Form: solid • Spec. density: 5,03 g/cm ³ • Bulk density: ~ 1000 kg/m ³ • Solub. in water (20 °C): insoluble • Melting point: 535 °C (decomposes) • pH (200 g/l H ₂ O, 20 °C) 4,0 - 5,5	
Toxicological data • MAK: 0,5 mg/m ³ • WGK: 1 • Poison class CH (Swiss): 5	
Safety • Hazard symbols: Xn (Harmful) • EC Index no.: 025-001-00-3 • R: 20/22 • S: 25-46	
Transport/storage • LGK: 5.1 B • Disposal: 15	
Applications laboratory reagent, in building materials, oxidizing agent, electrolyte for batteries, manufacture of glass, painting (in porcelain industry), manufacture of dyes (in the textile industry), pigment.	

Figura A.3 Especificacions del adsorbent pirolusita (empresa Scharlau)

Annex B

B1. Qualitat de l'aigua freàtica extreta del pou

pH	7.9
μ [μ S/cm]	1550.0
TOC [mg/L]	6.6
[Na +] (ppm)	154.4
[NH ₄ +] (ppm)	1.2
[K+] (ppm)	15.9
[Mg 2+] (ppm)	26.8
[Ca 2+] (ppm)	141.5
[Cl -] (ppm)	211.2
[NO ₂ -] (ppm)	3.6
[NO ₃ -] (ppm)	8.1
[PO ₄ 3-] (ppm)	0.7
[SO ₄ 2-] (ppm)	136.6
[HCO ₃ -] [ppm]	399.1
[Al] (ppb)	<50
[As] (ppb)	<50
[B] (ppb)	158.1
[Cd] (ppb)	<10
[Cr] (ppb)	<10
[Cu] (ppb)	<10
[Fe] (ppb)	14.0
[Mn] (ppb)	211.8
[Ni] (ppb)	<12
[Pb] (ppb)	15.3

Taula B.1 Qualitat de l'aigua freàtica utilitzada en els experiments

Annex C

C1. Experiments d'adsorció d'arsènic

[As] _o (µg/l)	[As] _f (µg/l)	massa (g)	volum (ml)	Temps (h)	pH	data	q _e (mg/g)
171.12	1.26	0.005	50	24	dis	01/04/2019	1.699
171.12	1.27	0.005	50	24	dis	01/04/2019	1.699
171.12	<0.00	0.010	50	24	dis	01/04/2019	-
171.12	0.12	0.010	50	24	dis	01/04/2019	0.855
171.12	<0.00	0.025	50	24	dis	01/04/2019	-
171.12	<0.00	0.025	50	24	dis	01/04/2019	-
495.49	306.87	0.010	450	72	dis	04/04/2019	8.488
495.49	245.36	0.011	450	72	dis	04/04/2019	10.232
495.49	161.93	0.020	450	72	dis	04/04/2019	7.505
495.49	179.93	0.020	450	72	dis	04/04/2019	7.100
495.49	150.68	0.030	450	72	dis	08/04/2019	5.172
495.49	131.14	0.030	450	72	dis	08/04/2019	5.465
495.49	34.92	0.042	450	72	dis	08/04/2019	4.935
495.49	80.11	0.042	450	72	dis	08/04/2019	4.450

Taula C.1 Experiments per l'adsorció d'arsènic sense competències amb Bayoxide

[As] _o (µg/l)	[As] _f (µg/l)	massa (g)	volum (ml)	Temps (h)	pH	data	q _e (mg/g)
194.88	7.78	0.005	50	24	dis	03/04/2019	1.871
194.88	10.46	0.005	50	24	dis	03/04/2019	1.844
194.88	0.09	0.010	50	24	dis	03/04/2019	0.974
194.88	0.08	0.010	50	24	dis	03/04/2019	-
194.88	<0.00	0.025	50	24	dis	03/04/2019	-
194.88	<0.00	0.025	50	24	dis	03/04/2019	-
491.76	392.22	0.010	450	72	dis	26/04/2019	4.479
491.76	385.70	0.010	450	72	dis	26/04/2019	4.773
491.76	305.27	0.020	450	72	dis	26/04/2019	4.196
491.76	301.79	0.020	450	72	dis	26/04/2019	4.274
491.76	225.63	0.030	450	72	dis	29/04/2019	3.992
491.76	217.55	0.030	450	72	dis	29/04/2019	4.113
491.76	133.96	0.042	450	72	dis	29/04/2019	3.834
491.76	133.33	0.042	450	72	dis	29/04/2019	3.840

Taula C.2 Experiments per l'adsorció d'arsènic sense competències amb Lewatit FO 36

[As] _o (µg/l)	[As] _f (µg/l)	Massa (g)	Volum (ml)	Temps (h)	pH	data	[SO ₄ ⁻²] (mg/l)	q _e (mg/g)
199.88	17.09	0.005	50	24	dis	10/04/2019	153	1.828
199.88	24.24	0.005	50	24	dis	10/04/2019	153	1.756
199.88	6.74	0.010	50	24	dis	10/04/2019	153	0.966
199.88	3.57	0.010	50	24	dis	10/04/2019	153	0.982
199.88	0.62	0.015	50	24	dis	10/04/2019	153	0.664
199.88	0.09	0.015	50	24	dis	10/04/2019	153	0.666
199.88	0.05	0.025	50	24	dis	10/04/2019	153	-
199.88	0.03	0.025	50	24	dis	10/04/2019	153	-
199.88	0.08	0.030	50	24	dis	10/04/2019	153	-
199.88	0.10	0.030	50	24	dis	10/04/2019	153	0.333
199.88	<0.00	0.035	50	24	dis	10/04/2019	153	-
199.88	<0.00	0.035	50	24	dis	10/04/2019	153	-

Taula C.3 Experiments per l'adsorció d'arsènic amb sulfats i Bayoxide

[As] _o (µg/l)	[As] _f (µg/l)	Massa (g)	Volum (ml)	Temps (h)	pH	data	[SO ₄ ⁻²] (mg/l)	q _e (mg/g)
189.52	40.13	0.005	50	24	dis	11/04/2019	155	1.494
189.52	36.22	0.005	50	24	dis	11/04/2019	155	1.533
189.52	13.28	0.010	50	24	dis	11/04/2019	155	0.881
189.52	9.87	0.010	50	24	dis	11/04/2019	155	0.898
189.52	4.97	0.015	50	24	dis	11/04/2019	155	0.615
189.52	3.63	0.015	50	24	dis	11/04/2019	155	0.620
189.52	2.12	0.025	50	24	dis	11/04/2019	155	0.375
189.52	2.87	0.025	50	24	dis	11/04/2019	155	0.373
189.52	<0.00	0.030	50	24	dis	11/04/2019	155	-
189.52	<0.00	0.030	50	24	dis	11/04/2019	155	-
189.52	1.08	0.035	50	24	dis	11/04/2019	155	0.269
189.52	0.95	0.035	50	24	dis	11/04/2019	155	0.269

Taula C.4 Experiments per l'adsorció d'arsènic amb sulfats i Lewatit FO 36

[As] _o (µg/l)	[As] _f (µg/l)	Massa (g)	Volum (ml)	Temps (h)	pH	data	q _e (mg/g)
213.13	34.84	0.010	50	24	7.9	20/05/2019	0.891
213.13	24.86	0.010	50	24	7.9	20/05/2019	0.941
213.13	8.04	0.015	50	24	7.9	20/05/2019	0.684
213.13	16.64	0.014	50	24	7.9	20/05/2019	0.702
213.13	3.29	0.020	50	24	7.9	20/05/2019	0.525
213.13	3.87	0.020	50	24	7.9	20/05/2019	0.523

Taula C.5 Experiments per l'adsorció d'arsènic amb aigua freàtica i Bayoxide

Annex D

D1. Experiments d'adsorció de manganès

[As] _o (µg/l)	[As] _f (µg/l)	massa (g)	volum (ml)	Temps (h)	pH	data	q _e (mg/g)
729.77	356.63	0.1	50	24	7.1	18/06/2019	0.18656535
729.77	332.21	0.102	50	24	7.1	18/06/2019	0.19488048
729.77	71.86	0.202	50	24	7.1	18/06/2019	0.16284881
729.77	83.14	0.202	50	24	7.1	18/06/2019	0.16005526
729.77	26.06	0.500	50	24	7.1	18/06/2019	0.07037013
729.77	6.83	0.502	50	24	7.1	18/06/2019	0.07200512
729.77	40.53	1.000	50	24	7.1	18/06/2019	0.034462
729.77	5.95	1.000	50	24	7.1	18/06/2019	0.03619065

Taula D.1 Experiments per l'adsorció de manganès amb pirolusita sense activar

[As] _o (µg/l)	[As] _f (µg/l)	massa (g)	volum (ml)	Temps (h)	pH	data	q _e (mg/g)
770,80	17.25	0.05	50	24	7.5	15/07/2019	0.7125136
770,81	19.54	0.05	50	24	7.5	15/07/2019	0.71022683
770,82	2.23	0.100	50	24	7.5	15/07/2019	0.36376607
770,83	2.88	0.100	50	24	7.5	15/07/2019	0.36344315
770,84	7.70	0.200	50	24	7.5	15/07/2019	0.1805157
770,85	5.91	0.200	50	24	7.5	15/07/2019	0.18096503
993.27	687.67	0.050	200	72	7.7	23/07/2019	1.222392
993.27	443.41	0.100	200	72	7.7	23/07/2019	1.099704
993.27	217.89	0.150	200	72	7.7	23/07/2019	1.03383067

Taula D.2 Experiments per l'adsorció de manganès amb pirolusita activada